



UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID

**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES E
INGENIERÍA QUÍMICA**

**INGENIERÍA INDUSTRIAL
PROYECTO FIN DE CARRERA**

**FABRICACIÓN DE PIEZAS DE VIDRIO
MEDIANTE LA RUTA DE PROCESADO DE
MOLDEO POR INYECCIÓN DE POLVOS**

Autor: DANIEL BERZAL NOGALES

Tutora: Dra. ANTONIA JIMENEZ MORALES

Director: Dr. JOSÉ MANUEL CONTRERAS ANDÚJAR

Codirector: JAVIER HIDALGO GARCÍA

OCTUBRE, 2009

A mis padres

ÍNDICE DE CONTENIDOS

ÍNDICE DE CONTENIDOS

Resumen.....	8
---------------------	----------

Abstract.....	10
----------------------	-----------

Objetivos.....	11
-----------------------	-----------

1. Introducción y antecedentes

1.1. Moldeo por inyección.....	13
---------------------------------------	-----------

1.1.1. Orígenes.....	13
----------------------	----

1.1.2. Aplicaciones y materiales.....	14
---------------------------------------	----

1.1.3. Estado del arte.....	15
-----------------------------	----

1.1.4. Descripción del proceso.....	16
-------------------------------------	----

1.1.4.1. Polvos.....	17
----------------------	----

1.1.4.2. Ligantes.....	18
------------------------	----

1.1.4.3. Proceso de mezcla.....	21
---------------------------------	----

1.1.4.4. Moldeo.....	22
----------------------	----

1.1.4.5. Eliminación del ligante o “debinding”.....	23
---	----

Extracción con disolventes.....	24
---------------------------------	----

Degradación térmica.....	25
--------------------------	----

1.1.4.6. Sinterización.....	27
-----------------------------	----

1.1.5. Perspectivas de futuro.....	30
------------------------------------	----

1.2. Vidrio.....	31
-------------------------	-----------

1.2.1. Introducción.....	31
--------------------------	----

1.2.2. Fundamentos en la fabricación de envases.....	31
--	----

1.2.2.1. Reacciones en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$	33
1.2.2.2. Defectos del vidrio.....	34
1.2.3. Composición y propiedades.....	35

2. Materiales y métodos

2.1. Materiales.....	39
2.1.1. Material de partida.....	39
El vidrio.....	39
2.1.2. Sistema ligante.....	40
Poliétileno (PE).....	40
Parafina (PW).....	41
Ácido esteárico (AE).....	41
2.2. Procedimiento experimental.....	41
2.2.1. Fabricación del polvo de vidrio.....	43
2.2.1.1. Optimización de la molienda.....	44
2.2.1.2. Caracterización del polvo.....	45
Distribución del tamaño de partícula.....	46
Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	47
Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	48
Densidad aparente.....	49
Densidad de polvo vibrado.....	50
2.2.2. Fabricación del “feedstock”.....	51
2.2.2.1. Elección del sistema ligante.....	51
2.2.2.2. Mezclado de los componentes.....	53
2.2.2.3. Densidad de las mezclas.....	55
2.2.3. Moldeo por inyección del “feedstock”.....	56
2.2.3.1. Descripción del equipo.....	56
Unidad de inyección.....	57
Molde.....	58

Unidad de cierre.....	58
2.2.3.2. Caracterización de los compactos en verde.....	59
2.2.4. Eliminación del ligante o “debinding”.....	59
2.2.4.1. Eliminación mediante disolvente.....	59
2.2.4.2. Degradación térmica.....	61
2.2.5. Sinterización.....	61
2.2.5.1. Pruebas de sinterización.....	61
2.2.5.2. Ciclos de eliminación térmica y sinterización.....	62
2.2.6. Caracterización de las piezas.....	63
2.2.6.1. Análisis químico.....	63
2.2.6.2. Densidad.....	64
2.2.6.3. Contracción.....	65

3. Resultados y discusión

3.1. Fabricación del polvo de vidrio.....	67
3.1.1. Optimización de la molienda.....	68
3.1.2. Caracterización del polvo.....	71
3.1.2.1. Distribución del tamaño de partícula.....	71
3.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	72
3.1.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	73
3.1.2.4. Densidad aparente.....	75
3.1.2.5. Densidad de polvo vibrado.....	75
3.2. Fabricación del “feedstock”.....	76
3.2.1. Optimización de la carga sólida del “feedstock”.....	76
3.2.1.1. Análisis del par de torsión.....	76
3.2.1.2. Densidad de las mezclas.....	81
3.3. Moldeo por inyección.....	82
3.3.1. Selección de los parámetros óptimos de inyección.....	82

Volumen de dosificación.....	83
Temperatura del molde.....	83
Temperatura del cilindro.....	84
Presión de inyección.....	84
Velocidad de inyección.....	84
Postpresión.....	84
Tiempo de enfriamiento.....	85
3.3.2. Moldeo por inyección de las piezas.....	85
3.3.3. Caracterización de los compactos en verde.....	86
3.4. Eliminación del sistema ligante (debinding).....	87
3.4.1. Eliminación con disolventes.....	87
3.5. Eliminación mediante degradación térmica y sinterización.....	90
3.5.1. Pruebas de sinterización.....	90
3.5.2. Ciclos de eliminación térmica y sinterización.....	93
3.5.3. Caracterización de las piezas.....	100
3.5.3.1. Análisis químico.....	100
3.5.3.2. Microscopía electrónica de barrido.....	101
3.5.3.3. Medidas de densidad.....	105
3.5.3.4. Medida de la contracción.....	106
4. Conclusiones.....	109
5. Líneas futuras de investigación.....	112
Referencias bibliográficas.....	114

RESUMEN

En el presente Proyecto Fin de Carrera se ha llevado a cabo un estudio para determinar la posibilidad de utilizar la ruta de procesamiento denominada moldeo por inyección de polvos (PIM) como técnica de fabricación de piezas de vidrio.

A su vez, se ha comprobado si es factible reciclar los botes de vidrio que se utilizan comúnmente en la industria alimentaria mediante este procedimiento.

Con este objetivo, se han analizado y optimizado cada uno de los pasos necesarios para la fabricación de piezas de vidrio mediante moldeo por inyección de polvos.

Durante la evaluación del proceso se han empleado las siguientes técnicas de caracterización: calorimetría diferencial de barrido (para observar las transformaciones de fase que sufre el polvo de vidrio con la temperatura), microscopía electrónica de barrido (para el estudio microestructural tanto del polvo de vidrio como de las piezas sinterizadas), y finalmente, se midió la densidad y contracción de las piezas obtenidas.

En una primera etapa se seleccionaron los parámetros idóneos para la fabricación del polvo de vidrio mediante molienda de botes de vidrio de uso alimentario. A continuación, el polvo fue mezclado con un sistema ligante adecuado que actúa como vehículo para la inyección del polvo molido de vidrio. Antes de la inyección es necesario establecer la proporción óptima de polvo y ligante, para ello se preparan mezclas con distintas proporciones de ambos constituyentes y se estudia su viscosidad. La mezcla polvo-ligante que presenta mejores características se prepara en mayor cantidad (“feedstock”) y sirve de base para la inyección de piezas.

A continuación, se procedió al diseño del ciclo de inyección más adecuado para obtener piezas con una geometría específica determinada por el molde empleado.

El siguiente paso fue la eliminación del ligante presente en las piezas. Este proceso se llevó a cabo mediante dos técnicas complementarias: eliminación de la fracción soluble del sistema ligante con disolventes y degradación térmica del resto.

Una vez eliminado el ligante de las piezas, se inició la fase de sinterización, en la cual las piezas densifican al ser sometidas a altas temperaturas. A mayor densificación de las probetas, se produce una contracción más importante en estas lo que suele ir unido a un incremento de la densidad del compacto.

ABSTRACT

In the present project it has been carried out a study of the powder injection moulding process for manufacturing glass articles.

This process has been developed to determine the possibility of recycling glass bottles using this method.

Regarding this point, it is studied how to prepare shaped components with this technique, analyzing and optimizing each step.

During the optimization of the process there were used several characterization techniques: differential scanning calorimetry (DSC) to observe phase changes with the temperature, scanning electron microscopy for the micro structural study, and finally is was measured the density and the shrinkage of the parts.

In the first stage, it is necessary to select what are the suitable parameters for manufacturing the glass powder. It is mixed with a suitable binder system that is used as a vehicle to inject the milled powder. Once the optimum powder content of the powder-binder mixture is determined, the feedstock is prepared and injection moulded.

Next, the best injection cycle is designed, and parts with the specific geometry of the mold are fabricated.

The following step is called debinding in which the binder of the parts is removed. This is carried out using two different techniques: solvent debinding and thermal degradation.

Finally, once the binder is removed from the parts, they are sintered at high temperatures to remove the porosity and improving the mechanical properties of the material. This densification is usually linked to a significant shrinkage of the pieces.

OBJETIVOS

El moldeo por inyección de polvos, también conocido como PIM, se ha aplicado en la fabricación de muchos materiales pero nunca ha sido utilizado como técnica de conformado de vidrios. El campo de aplicación de esta ruta de procesamiento es la elaboración de piezas complejas de pequeñas dimensiones, por lo que podría ser utilizada potencialmente para el reciclado de vidrios. En relación a otros procesos, el PIM como posible ventaja reduciría las temperaturas de procesamiento para la producción de grandes series de objetos de forma compleja a un coste razonable.

Debido a esto, el objetivo principal de este proyecto es el estudio del proceso de fabricación de piezas de vidrio mediante la técnica de moldeo por inyección de polvos para determinar si es posible reciclar los envases de vidrio de la industria alimentaria incorporándolos al proceso de producción.

Para alcanzar este objetivo general se han planteado una serie de objetivos parciales, los cuales se muestran a continuación:

- Fabricar polvo de vidrio con unas características de partículas adecuadas para su utilización en moldeo por inyección, optimizando el proceso de molienda de envases de vidrio.
- Seleccionar un sistema ligante apropiado para el vidrio, teniendo en cuenta los requisitos necesarios para su posterior eliminación y los estudios publicados sobre el tema.
- Determinar la proporción óptima de polvo de vidrio en la mezcla polvo-ligante (“feedstock”) que se utiliza en la tecnología PIM.
- Obtener los parámetros de inyección adecuados, con el fin de conseguir piezas en verde bien moldeadas y sin defectos.
- Optimizar los tiempos y temperaturas más convenientes para realizar una eliminación óptima del sistema ligante.
- Búsqueda de las condiciones óptimas de sinterización determinando los ciclos térmicos más convenientes para el procesamiento de estos materiales.

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1. INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES

1.1. Moldeo por inyección

1.1.1. Orígenes

El moldeo por inyección de polvos (PIM, del inglés “Powder Injection Moulding”) y su variante aplicada a los metales (MIM, del inglés “Metal Injection Moulding”) propone una tecnología de conformado de materiales usada por primera vez en los años veinte y que ha experimentado un gran avance, se estima que el crecimiento anual de esta tecnología es superior al 50% desarrollándose, fundamentalmente, en los últimos quince años¹.

Este proceso puede ser considerado como un híbrido entre el moldeo por inyección de polímeros y el conformado pulvimetalúrgico convencional, combinando las ventajas de ambos métodos.

La inyección de plásticos es un proceso ampliamente utilizado para la fabricación de piezas, que varían ampliamente en la forma y en el tamaño, permitiendo una alta productividad y un bajo coste. La inyección de polímeros cargados con partículas cerámicas dispersas se viene utilizando para la mejora de propiedades mecánicas, físicas o eléctricas tales como la dureza, rigidez, coeficiente de expansión térmica o conductividad eléctrica. A través de la maximización del contenido de partículas sólidas, este proceso evolucionó hasta lo que hoy conocemos como PIM¹.

Una adaptación reciente de esta técnica ha sido premezclar polvo cerámico (inorgánico) con un ligante polimérico, obteniéndose una mezcla llamada “feedstock”, la cual es utilizada para proporcionar las características de flujo adecuadas para la inyección en un molde y dar una resistencia suficiente para su manejo. A continuación el ligante orgánico (polímero) se elimina de la pieza conformada en un proceso llamado “debinding” antes del proceso de sinterización a través del cual se consigue una pieza de elevada densidad con la forma final deseada².

Esta técnica presenta muchas ventajas frente a otros procesos pulvimetalúrgicos como la compactación uniaxial y la isostática tanto en frío como en caliente ya que éstas se

limitan a la producción de piezas de morfología sencilla o no son rentables para grandes volúmenes de producción. Debido a esto, el moldeo por inyección de polvos se convierte en una excelente tecnología para la obtención de piezas de altas prestaciones, de complejos diseños y alta capacidad de producción³.

Las principales ventajas de esta técnica son⁴:

- Bajos costes de producción: Se logra minimizar el coste de mecanizado. Por otro lado, las piezas defectuosas y el material que no forma parte de ésta, como los canales de alimentación del molde, se pueden reciclar. Se pueden conseguir ahorros de hasta el 80% para grandes series de producción de piezas pequeñas.
- Complejidad de forma: Al igual que la industria del moldeo por inyección de plásticos, nuestro proceso de moldeo por inyección (PIM) también ofrece un amplio rango de opciones geométricas.
- Tolerancias ajustadas: incluso las piezas complejas consistentes en superficies con diferentes ángulos pueden ser producidas en un solo paso, consiguiendo una forma precisa y evitando así los mecanizados posteriores.
- Aplicabilidad a un gran número de materiales y buenas propiedades finales: se obtienen las ventajas conocidas de la pulvimetalurgia como son los granos finos, la falta de segregación y la obtención de aleaciones imposibles de conseguir de otro modo. Además, las piezas obtenidas por esta técnica son muchos más densas (>95%) comparadas con las conseguidas mediante pulvimetalurgia tradicional.

1.1.2. Aplicaciones y materiales

Esta técnica se popularizó en la década de los setenta debido a sus numerosas aplicaciones para la industria médica, militar, aeroespacial, telecomunicaciones, automoción, etc.

Los componentes pueden dividirse en dos categorías diferenciadas según su aplicación. En la primera categoría se incluyen aquellas piezas producidas en grandes cantidades que normalmente utilizan aceros inoxidables (316L, 304), aceros al carbono

(Fe₂Ni, Fe₈Ni) y cerámicas como Al₂O₃ y ZrO₂. La segunda categoría son los componentes con alto valor añadido que se producen incluso en pequeñas cantidades porque es rentable su fabricación. Suelen estar fabricados con materiales muy duros como SiC, BC, WC-Co².

1.1.3. Estado del arte^{5,6}

Aunque se ha avanzado mucho en los últimos años, todavía quedan limitaciones que superar y nuevas vías de investigación, a saber:

- Los polvos utilizados deben ser esféricos o redondeados y presentar un amplio rango de distribución de partículas. Actualmente, como aplicación a nuevos materiales, se empieza a plantear el empleo de polvos irregulares o mezclas de ambos tipos para mejorar el empaquetamiento, la conservación de la forma durante el debinding y la resistencia en marrón.
- Diseño de nuevos ligantes, como los solubles en agua, que faciliten la etapa de debinding con ciclos más cortos y sencillos.
- El mezclado sigue siendo una etapa delicada debido a la inadecuada dispersión del ligante, a la aglomeración del polvo y a la posible contaminación.
- Optimización de la condiciones de inyección, obteniendo piezas libres de defectos. Se debe controlar el proceso de tal forma que se puedan detectar las piezas defectuosas reciclándose antes de la eliminación del ligante y reducir el número de piezas rechazadas tras la sinterización.
- Se buscan nuevas formas de eliminación del ligante, siempre y cuando se evite el uso de disolventes tóxicos. Se trata de emplear ciclos térmicos limpios y de corta duración.
- Conseguir los procesos de eliminación térmica y sinterización en hornos que trabajen en continuo, ahorrando espacio y reduciendo costes gracias a las grandes series de piezas fabricadas.
- Creación de normas industriales que puedan ser utilizadas universalmente para unificar criterios y comparar las propiedades de los materiales inyectados y sinterizados.

1.1.4. Descripción del proceso

Para la obtención de piezas por moldeo por inyección de polvos se tienen que seguir las etapas básicas que se muestran en la Figura 1.1. Primero se realiza la selección y confección del polvo, que deberá cumplir unas especificaciones que lo hagan apropiado para el proceso. En segundo lugar se escoge el ligante polimérico a utilizar, y a continuación se realiza la mezcla homogénea del polvo con este, siendo posible la utilización de una gran variedad de sustancias para su adecuada mezcla con disolventes y lubricantes. A continuación se procede al granulado de la mezcla obtenida para que pueda ser conformada por inyección. Se suelen emplear máquinas de inyección convencionales para el conformado por inyección en un molde, utilizando unos parámetros adecuados para cada tipo de “feedstock”. Posteriormente se procede a la eliminación del ligante. Por último, se densifica la pieza por sinterización. Si es necesario, posteriormente las piezas sinterizadas se someten a operaciones secundarias de mecanizado para un buen acabado superficial.

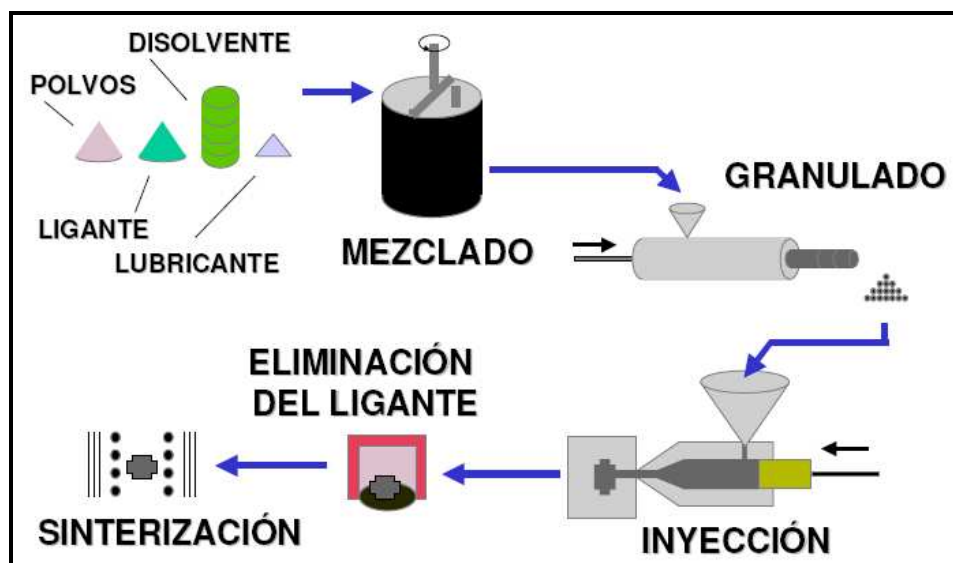


Figura 1.1: Esquema general del proceso de moldeo por inyección de polvos.

En pulvimetalurgia convencional se denomina compacto en verde a la pieza tras la etapa de compactación, mientras que en el proceso PIM, al existir una etapa intermedia de eliminación del ligante, se determina como compacto en verde a las piezas tras la inyección y compacto en marrón a las piezas tras la eliminación del ligante.

1.1.4.1. Polvos

En lo que hace referencia al polvo de partida hay que tener en cuenta una serie de consideraciones generales³. Los polvos que se vayan a utilizar para un correcto proceso de moldeo por inyección requieren una serie de propiedades y características óptimas:

- Pequeño tamaño de partícula.
- Una distribución granulométrica amplia para conseguir una elevada densidad de empaquetamiento, que suele estar comprendida entre el 30% y el 80% del valor de densidad teórico.
- No deben aglomerarse.
- Deben tener una adecuada fricción entre partículas para evitar distorsiones posteriores en la pieza, una vez eliminado el ligante.
- Han de ser partículas densas y no deben contener poros.
- Tienen que poseer una superficie limpia para lograr una buena interacción con el ligante.
- Mínimo riesgo en su manipulación, es decir, no deben ser tóxicos ni susceptibles de arder o explotar.
- Bajo coste.

Los polvos para moldeo por inyección son principalmente atomizados en gas donde se consiguen partículas esféricas aunque de un tamaño relativamente grande. También se emplean en el proceso los polvos atomizados en agua que presentan un tamaño de partícula pequeño aunque de formas irregulares². En ambos casos el tamaño de partícula deseado se obtiene por tamizado. En principio, existe una tendencia a utilizar polvos cada vez más finos que permiten producir piezas más precisas y con mayor densidad una vez sinterizadas, pero por otro lado el procesado de estos polvos se hace más complicado ya que mayor área superficial de los polvos finos implica una mayor cantidad de ligante, lo que aumenta la contracción durante el sinterizado que a menudo conlleva grietas y distorsión, por lo que ocasionalmente para evitar estos problemas se pueden utilizar polvos de tamaño no tan pequeño, facilitando su procesado, y con acabados y densidades finales aceptables.

1.1.4.2. Ligantes

El ligante es el vehículo temporal que se utiliza para empaquetar y mantener las partículas de polvo unidas en la forma deseada desde el moldeo hasta el comienzo de la sinterización. Es el elemento sacrificado durante el proceso, aunque es crítico tanto en el moldeo como en su eliminación, es por ello que el ligante no debe condicionar la composición de la pieza final, excepto si se desea que los productos residuales de su eliminación sirvan de aleantes, como en el caso del grafito. La selección previa de los ligantes se realiza de acuerdo no sólo a su viscosidad, contracción al solidificar, eliminación o compatibilidad interfacial, sino también a esta posible contaminación del proceso⁷.

En la industria se utilizan muchos tipos de “binders”. Los ligantes utilizados en PIM se pueden clasificar generalmente en cinco grupos, la mayoría de ellos polímeros⁴:

- Basados en polímeros termoplásticos.
- Basados en polímeros termoestables.
- Sistemas basados en geles.
- Solubles en agua.
- Inorgánicos.

Los primeros reciben su nombre debido a que son deformables a temperaturas suficientemente elevadas permaneciendo rígidos a temperaturas normales de operación, se pueden someter así a ciclos de calentamiento y enfriamiento sin que se degraden. Los termoestables también son moldeables si se calientan pero sólo por primera vez, después la reacción química de curado hace que se endurezcan y se fije su forma impidiendo nuevos ciclos de calentamiento para su recuperación. En los sistemas base gel se produce un proceso de gelificación al mezclarse los componentes. El agua es usada como ligante, plastificante y agente gelificante en sistemas en los que un lodo formado por polvo y agua es congelado en el molde, posteriormente la pieza sufre un proceso de sublimación, en el que el agua congelada pasa a forma gaseosa directamente dejando la pieza con la forma deseada. Para abaratar su eliminación y disminuir la peligrosidad del proceso es aconsejable utilizar componentes solubles en disolventes comunes que no presenten riesgos

para la salud como, por ejemplo, el agua. Los compuestos inorgánicos son usados en algunos sistemas como sales cristalizantes y en reacciones de silicato de sodio, aunque tienen el inconveniente de producir contaminación porque suele ser difícil eliminar los componentes inorgánicos por completo. Aunque hay muchos sistemas ligantes, los termoplásticos son los más ampliamente utilizados y entendidos. Son posibles las combinaciones de estos.

En la bibliografía¹ aparecen multitud de sistemas ligantes con base de polímeros termoplásticos para su utilización en moldeo por inyección de polvos. La mayoría de estos ligantes son multicomponentes ya que es más fácil su eliminación selectiva, consiguiéndose reducir los tiempos de extracción y los defectos, ya que el componente no eliminado puede sostener partículas de polvo para mantener la forma de la pieza durante la primera etapa de eliminación. El resto del ligante se eliminará a través de los poros ya abiertos evitándose de este modo los defectos internos en la pieza. Estos componentes pueden ser de distinta índole según la función que desempeñen dentro del ligante; por norma general pertenecerán a los siguientes grupos:

- *Polímeros*: tanto termoplásticos (polietileno, poliestireno) como termoestables (poliésteres, resinas epóxi) suelen ser el componente mayoritario o primario del ligante.
- *Ceras*: desde parafinas (derivadas del petróleo) hasta hidrocarburos sintéticos o ceras microcristalinas, constituyen los principales rellenos del aglomerante polimérico.
- *Aditivos*: suelen ser componentes minoritarios con funciones muy específicas, como los plastificantes (oleatos) o agentes activos superficiales (ácido esteárico) que mejoran la compatibilidad entre el polvo y el ligante.

La eliminación también depende del grosor de la pieza, estableciéndose un límite económico de 3 mm. No obstante, utilizando bajas presiones de inyección y ligantes de base agua se han conseguido fabricar componentes de hasta 1 mm de diámetro debido a la facilidad de extracción de estos ligantes. En la Tabla 1.1 se muestran algunos sistemas ligantes.

Tabla 1.1: Componentes comunes de los sistemas ligantes.

Autor	Ligante	Tipo de eliminación
Fox 1990	PP*, CP ^{&} , CC ^{\$} , AE [#]	Térmica
Tseng 1998	CP ^{&} , Vinilacetal, AE [#]	Térmica
Einhorn 1997	Ceras de PP*, PEG [%] , Poliacetal, geles acuosos, acrílicos	Térmica
Liu 2001	CN [@] , ceras de ácidos grasos, AE, polioxidos, poliolefinas	Térmica
Rei 2001	EVA ^ç , cera microcristalina, CC ^{\$} , AE [#]	Térmica
Agote 2001	PE ⁺ , poliesteramida, polisiloxano	Térmica
Liu 2002	PAN250 [@] , EVA ^ç , HDPE [¥]	Térmica
Angerman 1992	Poliacetal y PMMA [@]	Catalítica
Hwang 1996 A	PP [*] , CP ^{&} , AE [#]	Disolventes
Kim 1999	CP ^{&} , Vinilacetal, AE [#]	“Wicking”
Shimizu 1998	CP ^{&} , AE [#] , PE ⁺	Supercrítica
Klein 2000	Ceras, PE ⁺ , PP*, poliacetatos	Por plasma

* PP: polipropileno. & CP: ceras de parafina. \$ CC: cera de Carnauba. # AE: ácido esteárico. ¥ HDPE: Polietileno de alta densidad. % PEG: Polietilenglicol. ç EVA Copolímero de etileno y acetato de vinilo. @ CN: ceras naturales. + PE: polietileno. @PAN250: resina patentada por ADEKA.

Las características de los ligantes ideales son muy variadas, entre las que se encuentran¹:

- Baja viscosidad.
- Baja dependencia de la viscosidad con la temperatura de inyección.
- Rigidez después del enfriamiento.
- Bajo ángulo de contacto y buena adhesión con el polvo.
- Multicomponente con características diferenciadas.
- No corrosivo, descomposición no tóxica.
- Temperatura de descomposición por encima de las temperaturas de mezcla e inyección.
- Económico y fácilmente accesible.
- Alta lubricidad.
- Alta conductividad térmica
- Bajo coeficiente de expansión térmica.

La cantidad de ligante varía entre el 25 y el 60 % en volumen de la mezcla, dependiendo de las características del polvo de partida (tamaño, forma y distribución de partículas) y del tipo de ligante. Dado que se busca una alta densidad de empaquetamiento o lo que es lo mismo, un alto contenido en sólidos, a la vez que se logra una baja viscosidad de la mezcla ya que el llenado del molde depende de ésta, es preciso estudiar el sistema polvo-ligante. En el mismo, un alto contenido en ligante nos da lugar a una disminución de la viscosidad de la mezcla lo que producirá fuertes distorsiones en la pieza y migración de partículas durante su eliminación. Por otro lado, un bajo contenido en ligante conduce a elevadas viscosidades lo que conlleva mayores temperaturas y presiones de inyección, y con ello, mayor riesgo de defectos en el moldeo y en la degradación del ligante⁷.

1.1.4.3. *Proceso de mezcla*

La obtención de piezas con buenas propiedades requiere comenzar con una mezcla polvo-ligante homogénea, a la que se llama “feedstock”. La etapa de mezclado ha sido una práctica poco considerada y recientemente está empezando a ser optimizada ya que deficiencias en la calidad de la mezcla no pueden ser corregidas por ajustes posteriores del proceso.

Se lleva a cabo en mezcladoras de tipo sigma, o en continuo, en extrusoras de doble husillo a una temperatura ligeramente superior al punto de fusión de los componentes del ligante. Es necesario determinar la máxima carga de polvo admitida por nuestro sistema, temperatura y tiempo idóneo de mezclado. Generalmente será la estabilización del torque o par de mezclado medido lo que determinará el tiempo necesario para la total homogeneidad de la mezcla^{8,9}.

Es necesario que el feedstock no tenga una viscosidad elevada ya que tiene que pasar por la boquilla de inyección de poco diámetro produciéndose un elevado esfuerzo de cizalla que puede producir la segregación de la mezcla o el taponamiento de la boquilla. Por otra parte, se requieren ligantes con una viscosidad lo suficientemente grande para evitar que se produzca una separación del polvo durante el proceso de moldeo debido a las altas velocidades de deformación que se producen¹.

1.1.4.4. Moldeo

El equipo usado para el moldeo es una máquina tradicional de moldeo por inyección de las empleadas en la industria de los plásticos. Debido a las características especiales del “feedstock”, es necesario optimizar los parámetros de inyección en función de la mezcla y la geometría de la pieza, con el objetivo de evitar defectos tales como la separación de los componentes, el agrietamiento de la pieza en verde, el llenado incompleto del molde, la deformación de las piezas obtenidas, etc. También hay que tener en cuenta que el feedstock tiene una viscosidad mucho más elevada que la de los termoplásticos que se inyectan normalmente. Además, la gran diferencia de densidad de las partículas de polvo en comparación con el ligante hace que el “feedstock” sea extremadamente sensible a las fuerzas gravitatorias y centrifugas².

Las etapas principales del proceso de inyección son:

- Calentamiento del molde y del cilindro de inyección según el “feedstock” utilizado.
- Cierre de las dos partes del molde aplicando una determinada presión según las características de la mezcla y movimiento del cilindro hasta la boquilla de inyección.
- Llenado del molde a velocidad controlada. Esta etapa termina cuando la cavidad del molde está completamente llena.
- Aplicación de presión de mantenimiento o postpresión, cuya función es compensar la contracción que sufre el compacto debido al enfriamiento y obtener de esta forma piezas en verde sin defectos.
- Llenado del cilindro para el siguiente ciclo de inyección.
- Retroceso de la unidad de inyección. Se aplica una presión constante que durará el tiempo programado para el enfriamiento de las distintas partes que rodean la pieza.
- Despresurización y salida de la pieza.

Durante el moldeo hay que controlar diferentes parámetros, como las temperaturas de la mezcla y del molde, la presión de inyección, la velocidad de inyección, etc. La

distribución de tensiones está fuertemente influida por el control del tiempo de enfriamiento de la pieza y los cambios de presión en el moldeo durante la solidificación amplían la distribución de tensiones residuales. También se ha demostrado que el uso de una alta presión durante el enfriamiento lleva a un aumento de las tensiones residuales y aparición de grietas que pueden hacerse patentes solamente después de la eliminación del ligante y la sinterización¹⁰.

El molde es uno de los componentes más importantes de la inyectora, por lo que resulta imprescindible un adecuado diseño y mecanizado del mismo, debido a que al inyectar la pieza no sólo se rellena la cavidad del molde sino todos los caminos que conducen a él (mazarota, canales de alimentación, entrada). Por esto, es de gran importancia un buen diseño en las dimensiones tanto de las cavidades del molde como del recorrido que efectúa la mezcla antes de llegar a él.

Para que la inyección resulte óptima el feedstock debe tener una serie de propiedades¹:

- Homogeneidad de la mezcla para que no se produzca separación de las fases durante la inyección.
- Viscosidad suficientemente baja para que sea moldeado fácilmente.
- Que no se adhiera al molde.
- Que no se degrade durante su almacenamiento.
- Reciclabilidad del material inyectado que no forma parte de la pieza (mazarotas y canales).
- Contracción homogénea de la pieza.

1.1.4.5. Eliminación del ligante o “debinding”

Una vez extraída la pieza moldeada, y retirados los canales de alimentación que constituyen la colada de la pieza, el ligante tiene que ser eliminado del compacto. Esta es la operación más delicada de todo el proceso, porque es aquí donde más defectos se pueden producir.

La eliminación del ligante se favorece si éste contiene varios componentes al permitir una extracción selectiva y progresiva, consiguiéndose de esta manera reducir los tiempos de eliminación y los defectos². También hay que realizar un ciclo de “debinding” que se ajuste al ligante preparado. Si la velocidad de calentamiento es demasiado elevada se pueden producir grietas que incluso sólo se puedan observar después del sinterizado.

Muchos defectos producidos durante el mezclado y el moldeo sólo son visibles después del “debinding” como una inhomogeneidad de la mezcla o la liberación de tensiones producidas durante la inyección.

Continuamente aparecen nuevos ligantes y procesos para conseguir su eliminación. Algunos métodos de eliminación pueden ser utilizados individualmente, sin embargo otras veces se unen varios de los procesos para conseguir una mejor eliminación del ligante.

Existe gran variedad de métodos de “debinding” aplicados a la industria, pero atendiendo a la utilización en el presente Proyecto, cabe destacar dos tipos:

Extracción con disolventes

También denominada disolución química o “solvent debinding”, consiste en eliminar los componentes individuales solubles del ligante en un disolvente apropiado (normalmente orgánico) bien sea líquido o gaseoso. Se requiere que alguno de los componentes del ligante sea insoluble en el disolvente y que no se produzca hinchamiento de este para que mantenga las partículas del sólido en la forma deseada durante la extracción del resto de componentes¹. Algunos de los disolventes más típicamente usados son hexano, heptano y agua, que son calentados para aumentar su capacidad disolvente.

Aproximadamente la mitad del ligante es disuelto por difusión a través de una disolución ligante-disolvente. La difusión del ligante depende de la movilidad molecular, siendo ésta más rápida con el aumento de la temperatura y con un tamaño más pequeño de las moléculas del disolvente. Tras la inmersión, la porción insoluble del ligante mantiene unidas las partículas del sólido mientras el compacto se seca. El esqueleto del polímero se elimina posteriormente por degradación térmica².

Ventajas² del proceso:

- Ciclo de eliminación más corto.
- Es posible el reciclado del disolvente, aunque se hace muy costoso debido a que durante su utilización se evapora a la atmósfera.

Desventajas² del proceso:

- Posible corrosión del polvo.
- Es importante controlar el cambio dimensional producido por el hinchamiento de los componentes debido al ataque del disolvente y que puede conducir a la formación de grietas.
- Inflamabilidad del disolvente, excepto para el agua.

Degradación térmica

Es la principal técnica de eliminación del ligante, y la más antigua, estimándose que al menos el 40% de los fabricantes la utilizan¹¹. Se basa principalmente en la degradación del ligante por simple elevación de la temperatura.

La degradación térmica pasa por tres estados básicos¹². Durante los primeros estados del calentamiento se produce una expansión térmica del ligante, inducido por la presión hidráulica en los capilares lo que aumenta la velocidad de extracción del ligante.

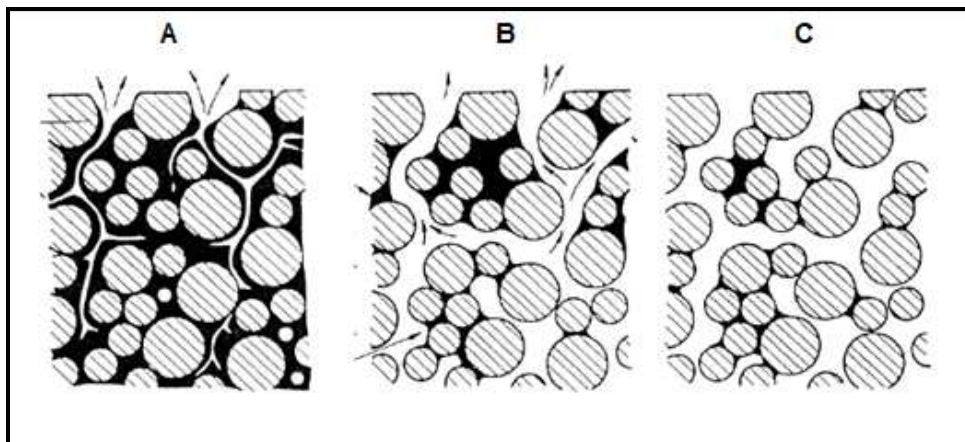


Figura 1.2: Proceso de eliminación térmica del ligante.

Según se elimina el exceso del ligante, la pieza en verde alcanza el *estado capilar* (Figura 1.2.a) en el cual el volumen de ligante es igual al volumen de poros disponible. Después del *estado capilar*, se desarrollan poros reales en la pieza, pero el ligante mantiene una fase continua alcanzándose el denominado *estado funicular* (Figura 1.2.b). Con el progreso de la eliminación del ligante, éste comienza a aislarse alrededor de partículas y los poros forman una fase continua que se corresponde con el llamado *estado pendular* (Figura 1.2.c).

Con la eliminación del ligante se pueden producir dos situaciones diferentes. En la primera, las reacciones de eliminación tienen lugar en la superficie, es decir, en contacto con la atmósfera del horno. Si este fuera el mecanismo dominante, la masiva presencia de productos de reacción gaseosos en la superficie del ligante podría dar lugar a fisuras internas o incluso fenómenos de deslaminación. El segundo mecanismo consiste en la eliminación homogénea del ligante en todo el volumen de la pieza. No obstante, si la eliminación se sucede sólo de esta forma, las partículas más pequeñas serían arrastradas a la superficie por capilaridad, dando lugar en la sinterización a diversos defectos, como efectos de pelado superficial.

Los componentes deben eliminarse lentamente en un proceso que requiere la formación gradual, al incrementarse la temperatura y el tiempo, de canales dentro de la pieza. Estos canales permiten que el componente menos volátil del ligante escape a temperaturas más elevadas sin provocar grietas o deformación en la pieza¹².

Ventajas² del proceso:

- Simplicidad del proceso ya que la eliminación térmica y el sinterizado pueden ser realizados en un solo horno.
- Seguridad del proceso.
- Baja inversión si se usa un horno con control de atmósfera.

Desventajas² del proceso:

- Ciclo de eliminación largo que puede durar desde horas hasta días dependiendo de la sección y tamaño de la pieza.

- El proceso genera especies volátiles que si salen bruscamente pueden producir defectos.
- La estabilidad de la forma de la pieza está limitada.

1.1.4.6. Sinterización

Normalmente, esta es la última etapa del proceso de moldeo por inyección donde se produce la densificación del compacto apareciendo las uniones entre partículas que proporcionan al polvo las propiedades de atracción para adquirir una contracción característica.

Durante esta etapa ocurre esencialmente la extracción del ligante residual y la eliminación de los poros, acompañado por un crecimiento y fuerte adhesión entre las partículas adyacentes, a través de cuellos cohesivos. En esta etapa, se obtienen las características y propiedades finales de la pieza.

En un proceso de pulvimetalurgia convencional, la densidad en verde de los compactos esta próxima al 70% de la densidad teórica, mientras que después de la sinterización se puede alcanzar el 90-92%. En PIM, tras el último estado de sinterización es posible obtener densidades superiores al 98% de la densidad. Este hecho es significativamente favorable, y más si tenemos en cuenta que se está partiendo de compactos con densidades del 50% de la teórica¹³.

Se suele considerar un modelo básico de sinterización basado en partículas esféricas que se adapta muy bien al fenómeno PIM ya que es una tecnología que usa casi exclusivamente este tipo de partículas. En la Figura 1.3, vemos representados los tres estados o etapas en los que puede dividirse la sinterización¹, estos son:

- Estado inicial, donde se producen los contactos entre partículas y comienza el crecimiento de los cuellos (en este estado se empiezan a formar los límites de grano entre partículas y los compactos no han sufrido aún contracciones importantes).
- Estado intermedio, el cual involucra el aislamiento de los canales, y aparece

porosidad cerrada y donde el material empieza a densificar de manera importante.

- Estado final, donde los poros se esferoidizan y su tamaño disminuye (actuando como un freno al movimiento de los límites de grano y ralentizándose la densificación).

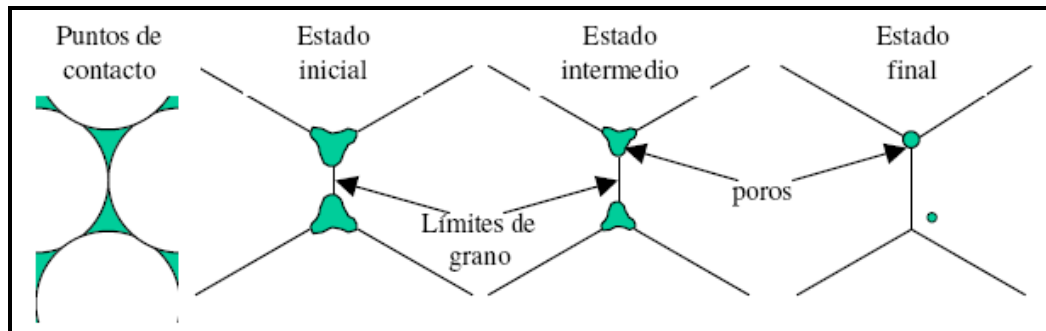


Figura 1.3: Diagrama esquemático del cambio de la estructura de poros durante la sinterización.

La principal fuerza motriz de la sinterización¹³, es la reducción de la energía libre superficial que actúa sobre los cuellos formados entre las partículas, haciéndolas evolucionar hacia cuellos más grandes, al mismo tiempo que contrae el poro. Esto unido a una distribución anómala de vacantes, y a las diferencias de presión de vapor entre el cuello y las zonas cóncavas, se originan movimientos de material a través del compacto mediante mecanismos de difusión, evaporación-condensación y fluencia plástica, que dan como resultado la pérdida de la individualidad de las partículas, cierre de los poros y por ello, la densificación del compacto en verde.

Existen seis mecanismos principales de transporte de masa¹, de los cuales tres tipos se producen a través del volumen y los tres restantes a través de las superficies libres que existen en el material. Los mecanismos en volumen son la difusión en volumen, la difusión a lo largo de los límites de grano y la fluencia plástica. A su vez, los mecanismos que se producen en superficie son la evaporación-condensación, la difusión superficial y la difusión-adhesión. En la Figura 1.4 se representan todos estos mecanismos. De todos ellos, la difusión a través de los bordes de grano es el mecanismo de densificación más importante que se produce en el procesado PIM.

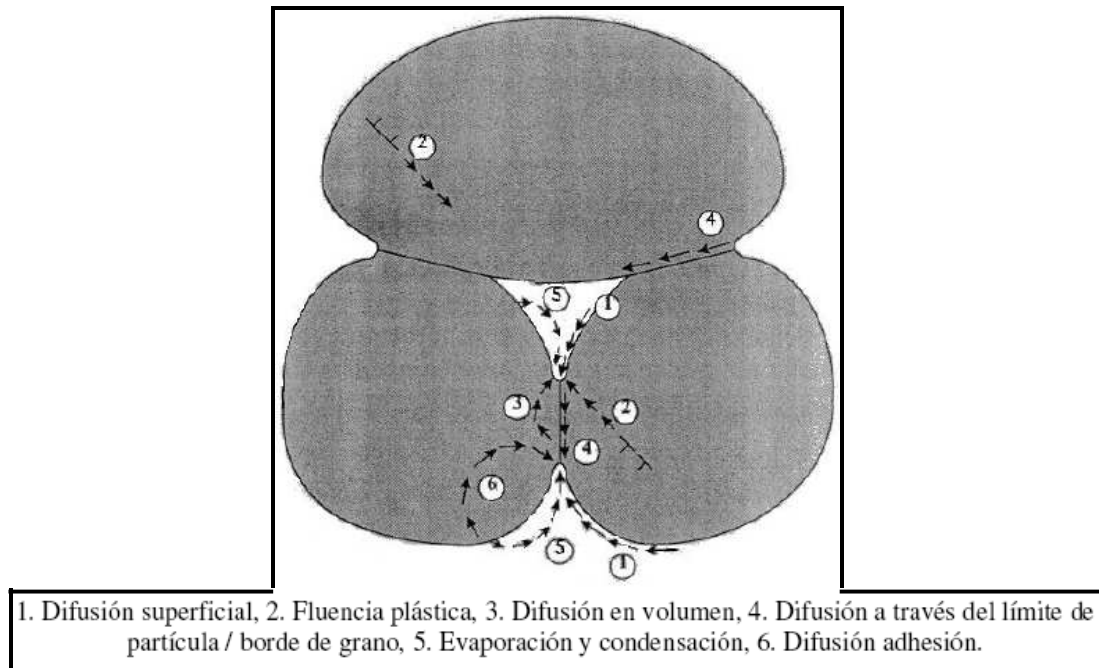


Figura 1.4: Mecanismos de transporte de masa durante la sinterización.

El movimiento de masa por difusión se produce por la diferencia de concentración de vacantes. Como la energía de activación en la interfase sólida-vapor es menor al inicio de la sinterización, se produce primero una difusión superficial. Conforme aumenta la temperatura, las vacantes empiezan a moverse por los bordes de grano hacia superficies externas o bien se acomodan en ellos. De esta manera, se produce un aporte de masa desde los bordes de grano hasta los cuellos, estos se ensanchan y van cerrando los poros. La difusión en los bordes de grano es mayor que la difusión superficial cuando se alcanzan determinadas temperaturas puesto que el grano tiende a crecer. Además, puesto que la presión de vapor en el cuello es menor, se produce una evaporación en las superficies cóncavas y una condensación en las convexas (cuellos).

En teoría todos aquellos cambios estructurales o de composición que aparecen en un sólido a una temperatura elevada pueden ocurrir durante la sinterización¹³. Sin embargo, sólo vamos a enunciar las propias de la sinterización.

- Crecimiento de grano, que es debido al efecto de la temperatura y a la disminución de la energía libre superficial. Este se reduce por la presencia de poros, impurezas y partículas dispersas.

- Transformaciones de fase.
- Reacciones químicas deseadas o indeseadas, que pueden ser evitadas o producidas debido al empleo de atmósferas adecuadas para el proceso.
- Cambios dimensionales y de densidad.

El comportamiento durante la sinterización vendrá determinado¹, principalmente, por la velocidad de calentamiento, atmósfera de sinterización, temperatura, y tiempo de mantenimiento a esta temperatura.

La velocidad de calentamiento tiene una fuerte influencia en la densidad final. Cuando se incrementa la velocidad de calentamiento, la porosidad es menor y los granos más finos. Uno de los efectos del calentamiento lento es que los poros se redondean por difusión superficial.

La atmósfera de sinterización es una variable fundamental ya que influye directamente en la densidad de la pieza. Si la sinterización se realiza en vacío, se obtendrán valores más elevados de densidad que si la atmósfera es con nitrógeno o argón, ya que en este caso el gas atrapado en los poros impedirá la densificación.

El tiempo y la temperatura de sinterización son factores que tienen un efecto similar sobre la pieza. Si se eleva cualquiera de ellos se produce un aumento de la densidad final y del tamaño de grano, aspectos importantes a tener en cuenta en materiales de altas exigencias mecánicas.

1.1.5. Perspectivas de futuro

En los últimos años se ha producido una gran expansión científica y tecnología en el moldeo por inyección, aunque todavía debe mejorarse el proceso. La optimización que se espera alcanzar en PIM depende de una mayor labor investigadora y de la publicación de sus resultados en libros, artículos, conferencias, etc.

Se desarrollarán nuevos “binders” que permitan una fácil eliminación del ligante de forma económica. Se simularán por ordenador los procesos de llenado del molde con el

objetivo de optimizar su diseño. El proceso de inyección será completamente automático, de tal forma que se detecten las piezas moldeadas con defectos y puedan ser recicladas.

Los procesos de eliminación térmica y de sinterización se desarrollarán en continuo gracias a los modernos hornos, posibilitando un ahorro de tiempo y costes.

En los próximos años, se producirá una normalización del proceso, de tal forma que todas las variables estén controladas, maximizando la producción y minimizando el coste.

1.2. Vidrio

1.2.1. Introducción

Desde que se comenzó a estudiar tecnológicamente el vidrio, se ha tratado de dar una definición que pudiera precisar lo más claramente posible qué es el vidrio, pero hasta el momento ninguna es completamente satisfactoria. No obstante, una de las definiciones más ampliamente aceptada es la proporcionada por la ASTM (American Standard Testing Methods), en la que se define el vidrio como “un producto inorgánico de fusión que ha sido enfriado hasta un estado rígido sin experimentar cristalización”. El vidrio puede ser incoloro o coloreado, transparente u opacificado por la presencia de partículas extrañas.

El vidrio común es una masa amorfa, homogénea, impermeable, resistente a la mayoría de agentes químicos, dura, frágil y constituye un excelente aislante de la electricidad. Se obtiene por fusión de dióxido de silicio “ SiO_2 ” (sílice; Arena o Cuarzo), el cual representa aproximadamente las tres cuartas partes de la composición total de un vidrio comercial, con carbonato de sodio “ Na_2CO_3 ” (Soda Solvay) pudiendo reemplazar este por sulfato de sodio, y con carbonato de calcio “ CaCO_3 ” (piedra caliza) exenta de hierro para obtener un vidrio incoloro y transparente.

1.2.2. Fundamentos en la fabricación de envases¹⁴

La elaboración del vidrio es un proceso largo y complejo que comienza con el enfriamiento de la mezcla y termina con la salida del producto frío del horno de recocido.

La fusión se realiza en crisoles de material refractario y como fundente se añade vidrio de la misma composición. En la Figura 1.5 se muestra el proceso de elaboración del vidrio.

El vidrio se fabrica a partir de una mezcla compleja de compuestos vitrificantes, como sílice, fundentes, como los álcalis, y estabilizantes, como la cal. Estas materias primas se cargan en el horno de cubeta, el cual permite realizar producción continua. El horno se calienta con quemadores de gas o petróleo alcanzando la llama una temperatura suficiente para que la mezcla se funda (zona de fusión) a unos 1.500°C .

A continuación, la mezcla pasa a una etapa de refinado donde los gases contenidos en la masa se desprenden ($T^{\circ} 1300^{\circ}\text{C}$) y los silicatos producidos se unen, formando silicato doble de sodio y calcio que constituyen el vidrio común, siendo su composición $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-6\cdot\text{SiO}_2$.

A continuación, en la siguiente zona del horno de túnel se le da forma al vidrio líquido en caliente a una temperatura de entre 800 y 1100°C . Posteriormente, el vidrio con la forma final avanza hacia la zona de enfriamiento donde tiene lugar el recocido.

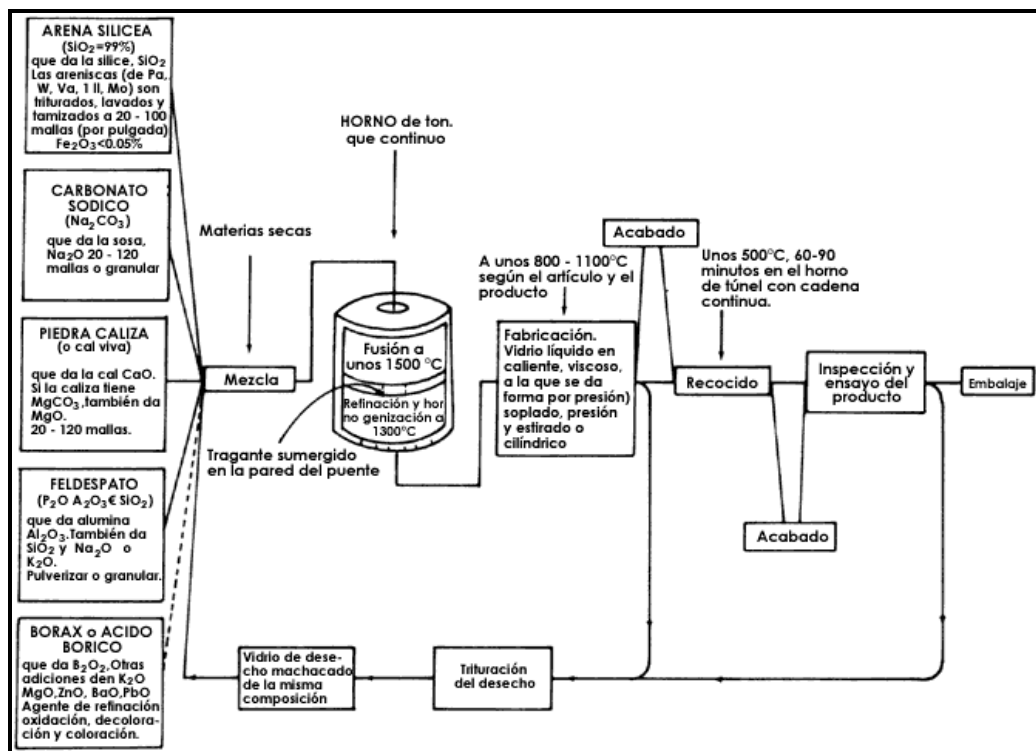


Figura 1.5: Proceso de elaboración del vidrio.

En la fabricación del vidrio, un parámetro de gran importancia es la velocidad de enfriamiento del material. Si se enfría rápidamente, resulta muy quebradizo; y un enfriamiento demasiado lento lo vuelve opaco. Por ello los vidrios en su etapa final se “recuecen” (operación llamada templado del vidrio), calentándolo un rato a temperatura algo inferior al punto de reblandecimiento (a unos 500°C), y enfriándolo a la temperatura deseada. Este recocido hace al vidrio menos quebradizo y elimina las tensiones que existen en el material.

Otro proceso para la fabricación de componentes de vidrio es la sinterización-cristalización de vidrio en polvo la cual representa una vía de síntesis para materiales vitrocerámicos¹⁵. El polvo prensado densifica a temperaturas relativamente bajas a través de un mecanismo de flujo viscoso; a continuación se produce la cristalización del material mediante la aplicación de tratamientos térmicos a unas temperaturas y tiempos controlados para obtener una microestructura idónea. A veces, los dos fenómenos de densificación y cristalización se pueden dar en una sola etapa.

1.2.2.1. Reacciones en el sistema $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{CO}_2$ ¹⁴

Este sistema es, sin duda, el que ofrece mayor interés desde el punto de vista industrial, pues sirve de base a los vidrios que se emplean más comúnmente. Establecer las diferentes reacciones que en él se producen resulta, sin embargo, muy difícil y no es posible ajustarse a un esquema único, ya que, entre otros factores, depende de la proporción relativa en que intervengan sus componentes, del tamaño de sus partículas y de la velocidad de calentamiento. Esto explica, por otra parte, que los resultados de los numerosos estudios realizados en este sistema no sean siempre plenamente concordantes.

Las materias primas principales necesarias para formar el vidrio son: arena (sílice), carbonato de sodio, sulfato de sodio, caliza, dolomía, feldespato y carbón. La arena por sí sola necesitaría 1750°C para fundir. Gracias a su asociación química y física con la sosa, sulfato, dolomía y caliza, se favorece la vitrificación a una temperatura bastante menor.

Se puede establecer una clasificación desde el punto de vista térmico de las diferentes reacciones que tienen lugar en el horno entre las materias primas que están

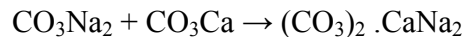
presentes en la composición. A una temperatura de 1450°C se puede considerar que todas las materias primas están vitrificadas y se pasa a la fase de afinado.

A continuación, se muestran las reacciones que tienen lugar durante el proceso de fusión del vidrio según se vaya aumentando la temperatura:

- 573 °C → Transformación polimórfica del cuarzo (Reversible)



- 600 °C → La sosa y la caliza se combinan para formar el carbonato doble de sodio y calcio.



- < 760 °C → $3[\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2] + 10[\text{SiO}_2] \rightarrow 2[\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2] + [\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + 6(\text{CO}_2)$
- ≈ 760 °C → Fusión peritética, $[\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2] + [\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2] \rightarrow [\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2] + \text{liquidus}$
- > 900 °C → El cuarzo comienza a disolverse a la fase líquida.
- 1045 °C → Fusión incongruente del $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$
- 1100 °C → Comienzo de la fusión del feldespato y disolución de la sílice en el silicato.
- 1141 °C → Fusión incongruente del $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$
- 1284 °C → Fusión congruente del $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$

1.2.2.2. Defectos del vidrio¹⁴

Son aquellas manifestaciones que, surgidas de manera accidental e indeseable, alteran la naturaleza del vidrio y van en detrimento de sus propiedades.

Se pueden considerar como falta de homogeneidad, bien de naturaleza química, bien de carácter físico. Las heterogeneidades químicas consisten en discontinuidades de la masa vítrea, constituidas por inclusiones sólidas o gaseosas o por la coexistencia de fases vítreas de diferente composición. Las heterogeneidades físicas son frecuentemente una consecuencia de las anteriores.

Los defectos pueden aparecer en el vidrio no solo a lo largo de una de las tres etapas principales de su fabricación (fusión, conformación y recocido), sino también durante su almacenamiento y su servicio. De acuerdo con este criterio los principales defectos del vidrio se clasifican según se muestra a continuación.

- De masa o de fusión.
 - Inclusiones cristalinas o piedras: infundido, *desvitrificación*.
 - Inclusiones vítreas: cuerda, estría, onda.
 - Inclusiones gaseosas: burbuja, picado.
 - Coloración: *mal color*, ahumado.
- Defectos de conformación y manufactura.
 - Abombado, contraído, *distorsión*.
 - Fisura, *grieta*.
- Defectos de recocido o templado.
 - Tensionado, marca de pinza, chorros de soplado.
- Defectos de almacenamiento.
 - Impresión, marca de papel, moho.

1.2.3. Composición y propiedades¹⁶

Las propiedades del vidrio común son función tanto de la naturaleza de las materias primas como de la composición química del producto obtenido. Esta composición química se suele representar en forma de porcentajes en peso de los óxidos más estables a

temperatura ambiente de cada uno de los elementos químicos que lo forman. Las composiciones de los vidrios silicato-sódicos más utilizados se sitúan dentro de los límites que se establecen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Intervalos de composición más frecuentes en los vidrios.

Componente	Desde ... %	Hasta ... %
SiO₂	68,0	74,5
Na₂O	10,0	16,0
CaO	9,0	14,0
Al₂O₃	0,0	4,0
K₂O	0,0	4,0
MgO	0,0	4,0
Fe₂O₃	0,0	0,45
SO₃	0,0	0,3

NOTA: En este caso, los contenidos en MgO, Fe₂O₃ y SO₃ son consecuencia de las impurezas de la caliza, arena y del sulfato sódico, respectivamente.

Como se ha mostrado en la tabla 1.2, el vidrio está formado por óxidos de silicio, sodio y calcio principalmente. La sílice es parte de la materia prima básica, el óxido de sodio proporciona una mayor facilidad de fusión y el óxido de calcio confiere una mayor estabilidad química. Sin el óxido de calcio el vidrio sería soluble hasta en agua y prácticamente no serviría para nada.

Este tipo de vidrio es el que se funde con mayor facilidad y el más barato. Por eso la mayor parte del vidrio incoloro y transparente tiene esta composición. Las ventanas de los edificios, desde la más grande hasta la más pequeña están hechas con este tipo de vidrio.

El vidrio se caracteriza porque carece de punto de fusión fijo. La solidificación de este tipo de materiales tiene lugar en un intervalo de temperaturas. A medida que se produce el enfriamiento, la viscosidad del vidrio aumenta notablemente hasta el punto en el que el material pasa al estado sólido. En la solidificación, por tanto, no se produce la cristalización del material sino que éste permanece en estado amorfo. Este fenómeno se debe al gran aumento de viscosidad que tiene lugar al disminuir la temperatura el cual, impide que las

moléculas se ordenen formando una estructura cristalina. En la Tabla 1.3 se muestran las propiedades del vidrio a nivel general.

Tabla 1.3: Coeficientes para el cálculo de propiedades del vidrio.

<i>Propiedad</i>	<i>Valor</i>	<i>Unidades</i>
Densidad a 25 °C	2,49	g/cm ³
Coeficiente de dilatación lineal a 25 °C	0,002	cal/cm·s·°C
Tensión superficial a 1200°C	319	dinas/cm
Índice de refracción (a 589,3 nm)	1,52	-
Módulo de elasticidad a 25 °C	719	kbar
Módulo de Poisson a 25 °C	0,22	-
Resistencia a la tracción a 25 °C	~ 900	bar
Constante dieléctrica	7,3	-
Resistencia eléctrica a 1100 °C	1,06	Ω.cm
Resistencia eléctrica a 1500 °C	0,51	Ω.cm
Calor específico a 25 °C	0,2	cal/g·°C
Atacabilidad química	13,52	ml de HCl 0,01N

Además, este material es un mal conductor del calor y de la electricidad. Es muy importante que un buen vidrio resista la acción de los agentes atmosféricos, agua, CO₂, ácidos y álcalis diluidos, ya que en la mayoría de las aplicaciones está en contacto con el medio.

Capítulo 2

MATERIALES Y MÉTODOS

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Tal y como se ha planteado en los objetivos iniciales del proyecto se va a desarrollar el proceso de moldeo por inyección de polvo de vidrio. Este proceso no ha sido recogido hasta el momento en la literatura, por lo que constituye un estudio de gran interés.

En este capítulo se explican los distintos procesos llevados a cabo para la obtención de las piezas, partiendo de la fabricación del polvo de vidrio hasta llegar al estudio de los compactos sinterizados, incluyendo la caracterización y optimización de cada etapa del proceso.

2.1. Materiales

2.1.1. Material de partida

El vidrio

El vidrio del que se parte está constituido básicamente por envases de conservas, como puede ser por ejemplo un bote de mahonesa. Según la bibliografía, la composición química¹⁴ de este tipo de vidrio es la que aparece en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Composición del vidrio para envases (% en peso).

<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>
71,91	9,75	12,52	1,61	1,84	2,37

El polvo de partida fue obtenido mediante la molienda de los recipientes de vidrio, proceso que se llevó a cabo por tandas en un molino mecánico de acero de herramientas. Finalmente, se separaron por tamización las fracciones que quedaban por debajo de 75 micras.

Para calcular la densidad real¹⁷ del vidrio de partida se ha seguido el procedimiento experimental detallado en la norma UNE-EN 993-2 (1996) haciendo uso de un picnómetro de helio.

2.1.2. Sistema ligante

Como ha sido explicado anteriormente en el capítulo introductorio, existen varios tipos de ligantes. El sistema ligante utilizado en este estudio es de naturaleza termoplástica. Se seleccionó esta familia por la posible reutilización y reciclaje que ofrecen los “feedstocks” fabricados a partir de este tipo de polímeros, en comparación con los fabricados utilizando los de tipo termoestable.

El “binder” seleccionado para ser utilizado como ligante del vidrio durante el proceso es de carácter multicomponente para facilitar su extracción. Los componentes que se eligieron constituyen una solución, que desde el punto de vista económico y de procesado, presentan numerosas ventajas ya que son compuestos de uso común, fáciles de adquirir y presentan bajo coste¹⁸. Estos componentes que se han seleccionado para la fabricación del sistema ligante, se muestran a continuación.

Polietileno (PE)¹⁹

El polietileno es probablemente el polímero más comúnmente utilizado en la vida diaria y pertenece al grupo de los plásticos conocidos como termoplásticos. Está formado únicamente por los átomos de carbono e hidrógeno enlazados en unidades $\sim(\text{CH}_2\text{-CH}_2)\sim$ a lo largo de la cadena polimérica.

Los polímeros de etileno son hidrocarburos saturados de alto peso molecular cuyo comportamiento químico es muy similar al de las parafinas. Las macromoléculas de estos polímeros no están unidas químicamente entre sí, excepto en las variedades de polietilenos reticulados. Es un material semicristalino que presenta una estructura molecular simétrica y una gran tendencia a cristalizar.

En el presente proyecto se utilizó un polietileno de baja densidad denominado 780E suministrado por la compañía Dow Chemical. No obstante, existen varios tipos de polietilenos en función del grado de ramificación de las cadenas, aspecto del que dependen ciertas características físicas de los mismos. El polietileno de alta densidad (HDPE) está constituido por macromoléculas poco ramificadas, tienen gran cristalinidad y una alta

resistencia. Por su parte, el polietileno de baja densidad (LDPE) está formado por macromoléculas muy ramificadas y presenta un grado de cristalinidad y resistencia menor que el polietileno de alta densidad.

Parafina (PW)

La parafina (en latín parum = poca, affinis = afinidad, es decir, poca capacidad de reacción química) es, en esencia, una mezcla de hidrocarburos sólidos a temperatura ambiente. Sus propiedades como plastificante modifican el flujo del ligante, mejorando su inyectabilidad. Se utilizó parafina en “pellets” de la marca Panreac Química S.A.

Ácido esteárico (AE)

El ácido esteárico se usó como aditivo minoritario, con un porcentaje en volumen muy reducido, ya que su función de agente activo superficial así lo requería. El ácido esteárico empleado era de la marca Panreac Química S.A. y venía en forma de hojuelas.

Se presenta a continuación una tabla con las propiedades más relevantes de cada uno de los componentes del sistema ligante (Tabla 2.2). En el caso del polietileno no se ofrece un punto de fusión. En su lugar se ofrece un punto de reblandecimiento (inicio de fusión) del mismo, según el fabricante.

Tabla 2.2: Principales propiedades de los componentes del “binder”.

Componente	Densidad (g/cm³)	Punto de fusión (°C)
Polietileno de baja densidad	0,923	105
Parafina	0,91	51-53
Ácido esteárico	0,96	66-69

2.2. Procedimiento experimental

El proceso de fabricación de vidrio mediante la técnica de moldeo por inyección de

polvos representa un carácter secuencial. Las etapas que componen todo el proceso realizado, partiendo de los materiales iniciales hasta el estudio de las piezas sinterizadas, puede verse en el diagrama de flujo de la Figura 2.1, y se compone de los siguientes pasos:

- 1) Molienda del vidrio: en esta primera fase se rompen los envases de vidrio para seguidamente moler los trozos, obteniendo el polvo de vidrio deseado con un tamaño de partícula lo suficientemente reducido.
- 2) Mezclado del “feedstock”: en esta etapa se procede al mezclado del “binder” seleccionado con el polvo de vidrio a una cierta temperatura, dando lugar a una pasta homogénea denominada “feedstock”.
- 3) Granulación del “feedstock”: una vez enfriado el “feedstock” hay que granularlo para obtener pequeñas partículas y con esto, facilitar su dosificación en la máquina de inyección.
- 4) Inyección de piezas: alimentando la inyectora con el “feedstock”, se inyecta la mezcla caliente a través de un husillo giratorio en un molde con la forma de la pieza deseada. Tras unos instantes, la pieza es expulsada ya enfriada fuera del molde. Se obtienen de esta forma las denominadas “piezas en verde”.
- 5) Eliminación del ligante o “debinding”: este paso consiste en la extracción del “binder” de la estructura de la pieza. Para ello se recurre, o bien a una extracción térmica, o bien a una eliminación combinada mediante disolución de algún componente del ligante (aunque esta última también requiere degradación térmica). Como resultado se obtienen compactos sumamente frágiles llamados “piezas en marrón”.
- 6) Sinterización: finalmente se introducen las piezas en un horno a elevada temperatura con el fin de provocar la densificación del material, eliminando la porosidad resultante de la extracción del ligante que aglutinaba las partículas de polvo de vidrio. De este modo, se obtienen las piezas sinterizadas ya disponibles para cualquier aplicación.

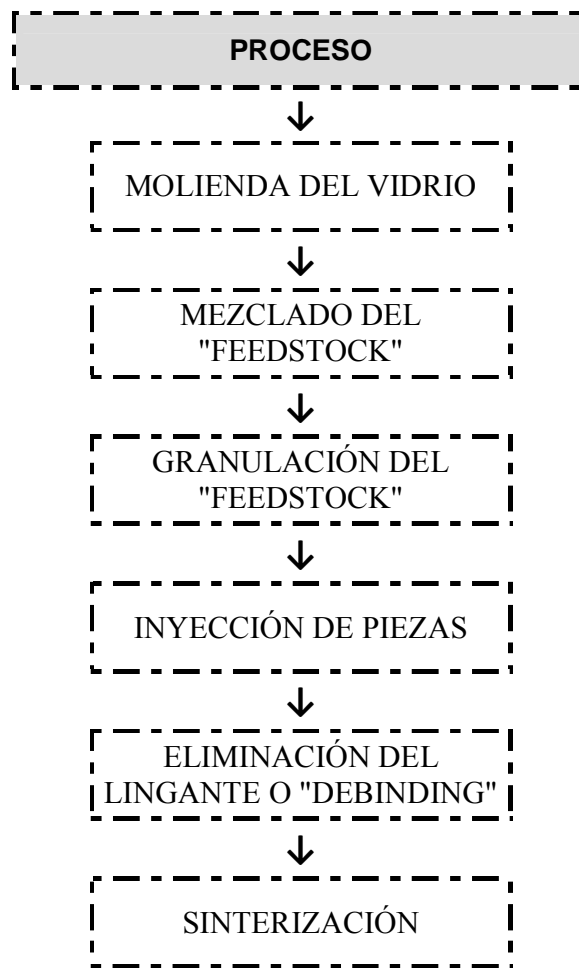


Figura 2.1: Esquema del proceso seguido.

2.2.1. Fabricación del polvo de vidrio

En esta primera etapa del proceso se obtendrá una cantidad de polvo considerable para poder optimizar las distintas etapas que conforman el proceso de moldeo por inyección de polvos.

Inicialmente, se lavan bien los envases de conservas que se van a utilizar como material de partida para evitar en lo posible la contaminación del material. A continuación, se machaca con un martillo cada recipiente por separado con el fin de obtener trozos suficientemente pequeños para poder rellenar fácilmente la vasija en la que se hará la molienda.

2.2.1.1. Optimización de la molienda

La técnica empleada para conseguir transformar el material inicial en polvo fue la molienda del vidrio, que se llevó a cabo en un molino mecánico de bolas de la marca FRITSCH, modelo Pulverisette 6.

En los laboratorios los molinos de bolas son los más utilizados por su efectividad, realizan la molienda de muestras de material duro consiguiendo tamaños de partículas muy finos. Estos molinos también se pueden utilizar para mezclar, homogeneizar y alear mecánicamente. La energía de la molienda particularmente alta se produce por el sistema planetario (rotación contraria del contenedor y el disco de molienda)²⁰. En la Figura 2.2 se puede observar el equipo y sus componentes.



Figura 2.2: Molino de bolas Pulverisette 6 de FRITSCH.

La vasija utilizada para la pulverización es de acero inoxidable con una capacidad de 300 cm³. Se debe tener en cuenta que la vasija durante cada molienda no puede ser rellena por encima de un tercio de su capacidad. Por lo tanto, se utilizaron 100 bolas de acero con un diámetro de 10 mm y una densidad de 7,85 g/cm³ correspondiente a este material, en base a una razón entre las bolas y el material a moler de 10:1.

El análisis del polvo depende de la preparación precedente de la muestra. En la molienda de sólidos, se deben tener en consideración numerosos parámetros para conseguir que la preparación de la muestra sea óptima: propiedades de los materiales, tamaño de

entrada y volumen de las muestras, tiempo de molienda y finura final que se desea conseguir²¹.

Por esta razón, para optimizar el proceso de molienda se realizaron cuatro ensayos variando los parámetros que influyen sobre el tamaño de partícula del polvo producido. Estos parámetros son el tiempo de molienda, el volumen de entrada y la velocidad de rotación del sistema planetario.

En la Tabla 2.3 se observan las condiciones particulares de los ensayos para la fabricación del polvo de vidrio.

Tabla 2.3: Condiciones para optimizar la molienda del vidrio.

Ensayo	Tiempo (min)	m_{vidrio} (g)	Velocidad (rpm)
1	15	41	300
2	25	41	300
3	15	30	300
4	15	41	450

Para elegir que valores de los parámetros ofrecen la opción óptima, se analizó un estudio de la distribución del tamaño de partícula junto con la microscopía electrónica de barrido para los 4 ensayos.

En último lugar, se usó la tamizadora de marca Ibertest con un tamiz de 75 μm de material S-Steel para controlar el grado de finura del polvo fabricado finalmente. Por lo tanto, sólo aquellas fracciones que queden por debajo de 75 micras se utilizaran en el moldeo por inyección de polvos.

2.2.1.2. Caracterización del polvo

Para la caracterización del polvo de vidrio, se determinó su distribución del tamaño de partícula y se observó mediante microscopía electrónica de barrido. Además, se realizó un estudio térmico del polvo de vidrio mediante análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) para determinar las reacciones que sufre con la temperatura.

Por último, se determinó la densidad aparente y la densidad de vibrado del polvo de vidrio, para conocer su capacidad de empaquetamiento y predecir su comportamiento durante la inyección ya que la compresibilidad y el empaquetamiento juegan un papel importante en esa etapa.

Distribución del tamaño de partícula²²

Para determinar experimentalmente la distribución del tamaño de partícula del polvo de partida se ha utilizado un equipo de la marca MALVERN INSTRUMENTS, modelo Mastersizer 2000.

El funcionamiento del equipo (Figura 2.3) se basa en la difusión de la luz láser utilizando el principio de la difracción de las ondas electromagnéticas.

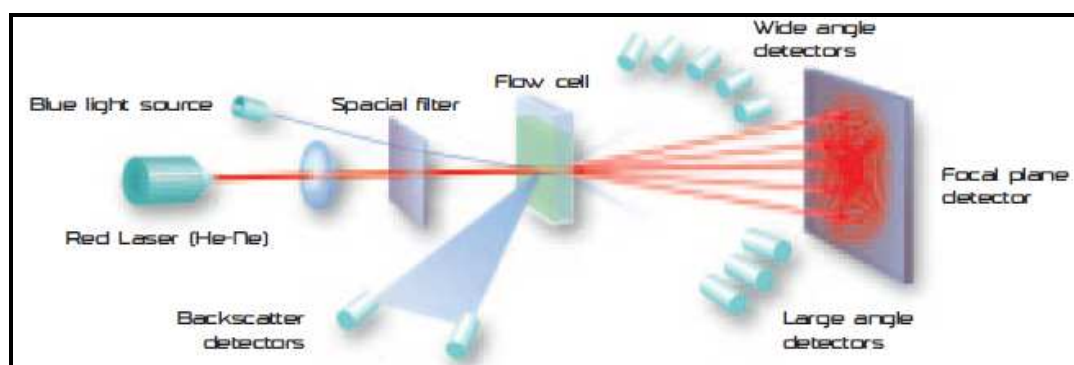


Figura 2.3: Esquema del funcionamiento básico del analizador de tamaño de partículas.

Durante la medición de la difracción láser, las partículas pasan a través de un haz láser enfocado desviando así la luz en un ángulo que es inversamente proporcional a su tamaño. El mapa de intensidad frente a ángulo de dispersión es la principal fuente de información utilizada para calcular el tamaño de las partículas. Por esto, el ángulo de la intensidad de la luz difusa es medido por una serie de detectores fotosensibles, habiendo sido optimizados el número y la colocación de estos para lograr la máxima resolución en una amplia gama de tamaños. La dispersión de las partículas se predice con precisión según el modelo de dispersión de Mie, que aparece en la figura, siendo este modelo rigurosamente aplicado en el software Mastersizer 2000 y permitiendo averiguar el tamaño exacto dentro del rango dinámico más amplio posible.

Microscopía electrónica de barrido (SEM)²³

Los dominios de resolución de los métodos directos de observación de imágenes abarcan desde 0.1 mm para el ojo humano, del orden de micras para el microscopio óptico convencional y del orden de Armstrong con un microscopio electrónico.

En un microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones con una energía comprendida entre 1 y 50 keV se hace incidir sobre una muestra, encontrándose el conjunto en vacío. Como resultado de la interacción entre el haz de electrones y la muestra, se producen una serie de fenómenos que permiten obtener la imagen de la muestra (alcanzándose resoluciones del orden de 100 Å), realizar microanálisis y obtener una información topográfica de su superficie.

El análisis químico en microscopía electrónica se realiza mediante medidas de la energía y distribución de intensidad de la señal de los Rayos X generados por la interacción del haz de electrones con la muestra.

La microscopía electrónica de barrido es útil para:

- La obtención de imágenes de alta resolución.
- El análisis químico de áreas locales: mediante espectroscopia de energía dispersada (EDS) o bien mediante espectroscopia de longitud de onda dispersada (WDS).
- La identificación de segundas fases: con el detector de electrones retrodispersados (BSE).

En el estudio se ha utilizado un microscopio electrónico de barrido (SEM) modelo XL 30 de la marca Philips, equipado con EDS y un detector BSE.

1) Generación de electrones primarios o retrodispersados (BSE, backscattering electrons)

El número de electrones reflejados depende de varios factores. Responden a variaciones de la composición (número atómico de la muestra, contraste composicional),

inclinación local de la superficie de la muestra (contraste topográfico), cristalografía (electrones canalizados) y campos magnéticos internos (contraste magnético).

Hay que tener en cuenta que la contaminación de la torre de vacío puede alterar el valor del coeficiente de electrones retrodispersados. Esta contaminación puede venir de la superficie de la muestra o de gases y/o partículas residuales del circuito de bombeo. Los efectos de la contaminación pueden dominar y alterar las imágenes, pueden reducir el contraste aparente del número atómico obtenido por backscattering, impidiendo la distinción entre elementos.

2) Electrones secundarios (SE)

Este tipo de electrones se generan cuando parte de la energía del haz incidente excita a los electrones de la muestra (que se encuentran a una distancia pequeña de la superficie) mediante algún proceso de transferencia de energía inelástica, obteniéndose electrones secundarios de una energía aproximada de 20-50 eV.

Como los electrones secundarios no son tan direccionales se pueden apreciar detalles que forman una imagen de apariencia tridimensional.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC)²⁴

Sobre el polvo de vidrio se ha realizado un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido, comúnmente conocida como DSC. Es la técnica experimental más adecuada para caracterizar termodinámicamente sistemas cuyas estructuras están estabilizadas por distintos tipos de fuerzas. Por consiguiente, al calentar en un intervalo de temperatura estos sistemas son susceptibles de experimentar transiciones y/o cambios de fase. La fusión de un polímero cristalino, así como la transición vítrea, son ejemplos de transición térmica.

Para realizar el estudio termodinámico del vidrio se ha utilizado un equipo de la marca SETARAM instrumentation, modelo S60 que mide la diferencia de calor necesaria para mantener $\Delta T=0$ entre la referencia y la muestra. El esquema del sistema se representa en la Figura 2.4.

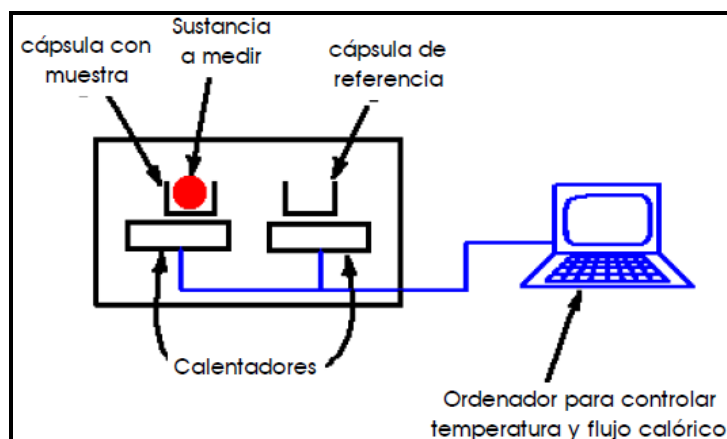


Figura 2.4: Esquema básico de un sistema DSC.

Esta técnica mide la capacidad calorífica aparente de una sustancia como una función continua de la temperatura. A partir de esta función, es posible, si el sistema macromolecular está bien definido, la determinación de los parámetros termodinámicos asociados a la transición inducida por temperatura: cambios de entalpía, ΔH , de entropía, ΔS , de energía de Gibbs, ΔG , y de la capacidad calorífica, ΔC_p . Por lo tanto, respecto al resto de las técnicas experimentales la ventaja de la Calorimetría Diferencial de Barrido es que se considera la única técnica que puede medir directamente las reacciones en el material a través del incremento de entalpía (ΔH) observable.

Densidad aparente

La densidad aparente de un polvo se determina como la relación que existe entre la masa del polvo y el volumen que ocupa éste cuando es vertido en el interior de un recipiente sin la aplicación de presión o cualquier otro factor que ayude a aumentar el empaquetamiento del mismo. El volumen aparente, incluye los espacios que existen entre partículas y las burbujas de aire que hayan incrustadas en éstas. La densidad aparente depende decisivamente de las características de empaquetamiento. Por lo tanto, la densidad aparente depende tanto de la densidad como de la compactación de las partículas de polvo¹⁸.

El procedimiento experimental consiste en rellenar un recipiente de 25 ml mediante la caída libre del polvo a través de un embudo. El polvo debe ocupar la totalidad del

volumen y con los datos de masa y volumen del recipiente se calcula la densidad mediante la siguiente expresión:

$$d_{aparente} = \frac{\text{masa de vidrio (g)}}{\text{volumen (cm}^3\text{)}} \quad (\text{Ec. 2.1})$$

El aparato utilizado se denomina flujometro Hall, y viene representado en la Figura 2.5. Introduciendo repetidas veces un “clip” estirado a modo de filamento por el agujero del embudo se ayudó a que el polvo traspasara el orificio con facilidad ya que, debido a su pequeño tamaño el polvo no era capaz de fluir por si solo.

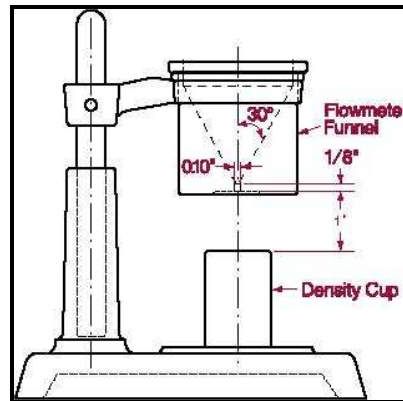


Figura 2.5: Flujometro Hall.

Se realizó el ensayo cinco veces con el fin de conseguir un único valor de la media de todos los ensayos anteriores.

Con este valor y conociendo la densidad verdadera del vidrio hallada anteriormente con el picnómetro de helio, se obtuvo la capacidad de empaquetamiento del polvo de vidrio que corresponde a:

$$\text{Empaquetamiento (\%)} = \frac{d_{aparente}}{d_{verdadera}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.2})$$

Densidad de polvo vibrado

La densidad de polvo vibrado, también conocida con el nombre de “tap density”, representa la densidad más elevada que puede alcanzar un determinado polvo haciéndolo

vibrar. Se obtiene empaquetando un polvo mediante vibración en un recipiente hasta que el volumen que ocupa permanece constante. El cociente entre la masa del polvo y dicho volumen proporciona el valor de densidad de polvo vibrado. Este parámetro va a depender de los mismos factores que influyen sobre la densidad aparente, obteniéndose mayores beneficios de la vibración cuanto más irregular es la morfología del polvo utilizado¹⁸.

El procedimiento experimental consiste en poner sin asentar una cantidad pesada de polvo de vidrio dentro de una probeta de 50 ml. A continuación, tras una hora de vibrado sujetando la muestra con bridas a la tamizadora, se mide que volumen ocupa finalmente y se calcula la densidad mediante la siguiente expresión:

$$d_{\text{vibrado}} = \frac{\text{masa de vidrio (g)}}{\text{volumen vibrado (cm}^3\text{)}} \quad (\text{Ec. 2.3})$$

Se realizó el ensayo tres veces con el fin de conseguir un único valor de la media de todos los ensayos anteriores.

Con este valor y la densidad del vidrio hallada anteriormente con el picnómetro de helio, se obtuvo la capacidad de las partículas para compactarse, la cual se calcula del siguiente modo:

$$\text{Compactación (\%)} = \frac{d_{\text{vibrado}}}{d_{\text{verdadera}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.4})$$

2.2.2. Fabricación del “feedstock”

Para la fabricación del “feedstock” se debe elegir de forma adecuada el sistema ligante apropiado para el vidrio, teniendo en cuenta su posterior eliminación. Seguidamente, se determinó la proporción crítica y óptima del ligante a partir del análisis del par de torsión de mezclado.

2.2.2.1. Elección del sistema ligante

A la hora de decidir cuál sería el ligante que se utilizaría para el proceso de moldeo

por inyección de vidrio, se efectuó un estudio acerca de los sistemas ligantes empleados para esta finalidad. Algunos componentes comunes que constituyen los sistemas ligante se muestran en la Tabla 1.1 (apartado 1.1.4.2).

Observando en la tabla anterior los diferentes “binders” empleados, el sistema formado con la adición de polipropileno (PP) era el más utilizado, siendo su eliminación térmica y/o mediante disolventes. Por otro lado, el uso de polietileno de baja densidad (LDPE) se menciona en el estudio de Shimizu²⁵.

Hay que decir que la formulación exacta de la mayoría de los sistemas ligante empleados actualmente en la industria se mantiene bajo secreto comercial, por lo que la información sobre los mismos no está disponible. El polietileno de baja densidad también se utiliza ampliamente en la industria del moldeo por inyección, por esto y su similitud con el polipropileno (ambos polímeros de unidad monomérica muy corta) se seleccionó como el ligante a usar en el presente estudio.

La eliminación del ligante es uno de los pasos más críticos del proceso, por lo que, con el fin de conseguir una eliminación más escalonada se optó por el desarrollo de un sistema ligante multicomponente²⁶. Con este fin, además del polietileno de baja densidad, se añadirá parafina (PW) para reducir la viscosidad del sistema y ácido esteárico (AE) como agente surfactante, con el objetivo de mejorar la interacción entre el polvo de vidrio y el ligante²⁷.

Una vez se seleccionaron los componentes que constituirían el “binder” a utilizar, se determinaron las proporciones adecuadas de cada uno de ellos para el mezclado. Por lo tanto, la configuración polietileno/parafina/ácido esteárico se ve en la Tabla 2.4. Tomando como referencia una vez más bibliografía al respecto¹³, se optó por emplear porcentajes volumétricos en lugar de porcentajes de masa.

Tabla 2.4: Configuración de mezcla LDPE/PW/AE.

Configuración	% LDPE en volumen	% PW en volumen	% AE en volumen
Mezcla	47	48	5

2.2.2.2. *Mezclado de los componentes*

A partir de la formulación exacta del “binder”, se procedió a su mezcla con el polvo de vidrio para la preparación del compuesto denominado “feedstock”, material que fue usado para dosificarlo en el proceso de inyección.

El proceso de mezclado se realiza por encima del punto de fusión de los componentes del ligante para que este admita la carga de polvo de vidrio requerida. En el proceso de mezclado se empleó una máquina mezcladora de tipo doble-rotor (husillos gemelos contrarrotatorios), modelo 252P de la marca HAAKE Polylab System que realiza un proceso de mezclado en discontinuo con una capacidad de 69 cm³. Esta máquina se utilizó para medir el grado de homogeneización de la mezcla a través del par de torsión que necesitan los rotores durante el mezclado. Primero, el par de torsión presenta un incremento más notable y segundo, su medida se vuelve inestable manteniendo un comportamiento errático debido a que la mezcla no consigue homogeneizarse. Además, se determina la carga máxima de polvo metálico admitida por el ligante. Los parámetros fundamentales necesarios para el proceso de mezclado de los componentes son el tiempo y temperatura. Las condiciones en las que se efectuaron las correspondientes mezclas se resumen en la Tabla 2.5, mostrada a continuación.

Tabla 2.5: Parámetros de uso para la mezcladora.

Régimen de giro n (rpm)	40
Tiempo de mezclado (min)	30
Temperatura (°C)	160

Para optimizar la composición del “feedstock” hay que llegar a un compromiso entre la cantidad de polvo que contiene y la homogeneidad de la propia pasta.

Por un lado es importante que el “feedstock” contenga la mayor cantidad de polvo de vidrio posible²⁸, para así ahorrar tiempo en la fase de eliminación del ligante y, por tanto, en el tiempo total del proceso de fabricación. Además, una menor cantidad del ligante dejará menos porosidad tras su eliminación, repercutiendo este fenómeno en una mayor estabilidad dimensional y en una menor contracción de la pieza.

Por el otro lado la cantidad de “binder” deberá ser suficiente para dotar al compacto de la resistencia mecánica que necesitan las piezas en verde para ser manipuladas; de hecho, si no se tiene suficiente ligante probablemente no se podrá formar una mezcla adecuadamente homogénea, ya que esto puede bastar para que al conformar el “feedstock” aparezca separación del polvo de vidrio respecto el ligante.

Teniendo en cuenta estas consideraciones, se elige el “feedstock” que contenga mayor porcentaje en polvo siempre que cumpla los siguientes criterios:

- La mezcla resultante debe ser homogénea, sin discontinuidades ni segregación de polvo de vidrio.
- La mezcla debe ser lo suficientemente fluida para alcanzar el valor estacionario del par de torsión en la mezcladora.

Tomando como referencia estudios con “binders” similares²⁸ se fabricaron cinco mezclas polvo-ligante con distintos contenidos volumétricos de polvo de vidrio, las cuales se recogen en la Tabla 2.6.

Tabla 2.6: Mezclas polvo-ligante fabricadas con distintos contenidos de polvo de vidrio.

Configuración	% Polvo de vidrio en volumen	% Ligante en volumen
Mezcla 1	55	45
Mezcla 2	60	40
Mezcla 3	65	35
Mezcla 4	68	32
Mezcla 5	70	30

Se fabricaron en la mezcladora 48,3 ml de cada mezcla, ya que por norma sólo se ocupa el 70% de la capacidad total de la cámara de la mezcladora. Con este dato, y usando los porcentajes de los compuestos del ligante y del polvo de vidrio para cada una de las distintas mezclas, junto con sus respectivas densidades, se determinaron las cantidades en masa necesarias para preparar las mezclas.

$$\% V_{\text{componente feedstock}} = \frac{\% V_{\text{componente ligante}} \cdot \% V_{\text{ligante}}}{100} \quad (\text{Ec. 2.5})$$

$$m_{\text{componente feedstock}} = \% V_{\text{componente feedstock}} \cdot \rho_{\text{componente feedstock}} \cdot V_{\text{total}} \quad (\text{Ec. 2.6})$$

Las masas obtenidas para cada componente se pesaron en una báscula marca Sartorius de 0,01 g de precisión.

Una vez realizadas las mezclas, se utilizó una máquina granuladora de la marca Retsch, para transformar las mezclas en pellets de un tamaño adecuado para su dosificación en el proceso de inyección propiamente dicho.

2.2.2.3. Densidad de las mezclas

Finalmente, se midieron las densidades de cada una de las mezclas para asegurar que el proceso de mezclado ha sido el correcto. A continuación se muestra en la Figura 2.6 una gráfica que nos aporta la densidad de una mezcla con respecto a la fracción de polvo en volumen.

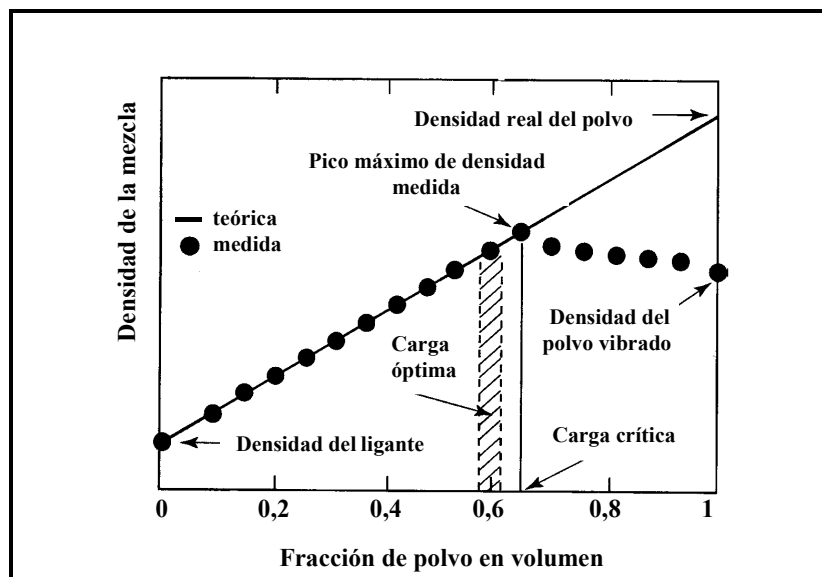


Figura 2.6: Densidad frente a fracción de polvo.

Las medidas experimentales se hicieron con el picnómetro de helio y los valores de densidad teórica fueron calculados empleando la regla de las mezclas a partir de las

densidades reales de las materias primas empleadas en la fabricación de los “feedstocks”, por lo que:

$$m_{total} = \sum m_{componentes\ feedstock} \quad (\text{Ec. 2.7})$$

$$\rho_{total} \cdot V_{total} = \sum \rho_{componentes\ feedstock} \cdot V_{componentes\ feedstock} \quad (\text{Ec. 2.8})$$

$$\rho_{mezcla} = \sum \rho_{componentes\ feedstock} \cdot (\% V_{componentes\ feedstock}) \quad (\text{Ec. 2.9})$$

La densidad teórica de la mezcla se corresponde a la suma de la densidad por el porcentaje en volumen de cada uno de sus componentes.

2.2.3. Moldeo por inyección del “feedstock”

El moldeo por inyección es una etapa en la que influyen múltiples variables, como el tipo de ligante, la viscosidad de la mezcla, el diseño del molde, las condiciones de moldeo, etc.

Es necesario determinar las condiciones óptimas para la inyección con el fin de evitar defectos que puedan aparecer en las etapas posteriores (debinding y sinterización). Las condiciones de inyección son únicas para cada molde, máquina y mezcla de inyección. En cuanto al molde, estas condiciones vienen determinadas por la geometría y volumen de la pieza a moldear, y de los canales de alimentación del molde (bebederos, mazarota y entradas a las cavidades).

La evaluación de las piezas moldeadas se ha realizado mediante una inspección visual, exigiendo un llenado completo de la cavidad del molde, que las piezas no presenten fisuras y que no haya separación entre el polvo de vidrio y el ligante. De esta manera se han seleccionado las condiciones para la inyección.

2.2.3.1. Descripción del equipo

Para el proceso de inyección del “feedstock” se ha empleado una máquina de inyección modelo AB-400 de la marca AB Machinery. En la Figura 2.7 se muestran las

partes importantes de una inyectora similar a la empleada en el proyecto.

La máquina inyectora se divide en tres grandes partes. La unidad de inyección es la encargada de fundir y llevar la mezcla hasta el molde. La máquina aplica presión de modo que todo el molde se rellene correctamente y no se produzca contracción cuando el material se enfría dentro del molde. Por último, la unidad de cierre es la encargada de mantener cerrado el molde hasta que solidifica la pieza.

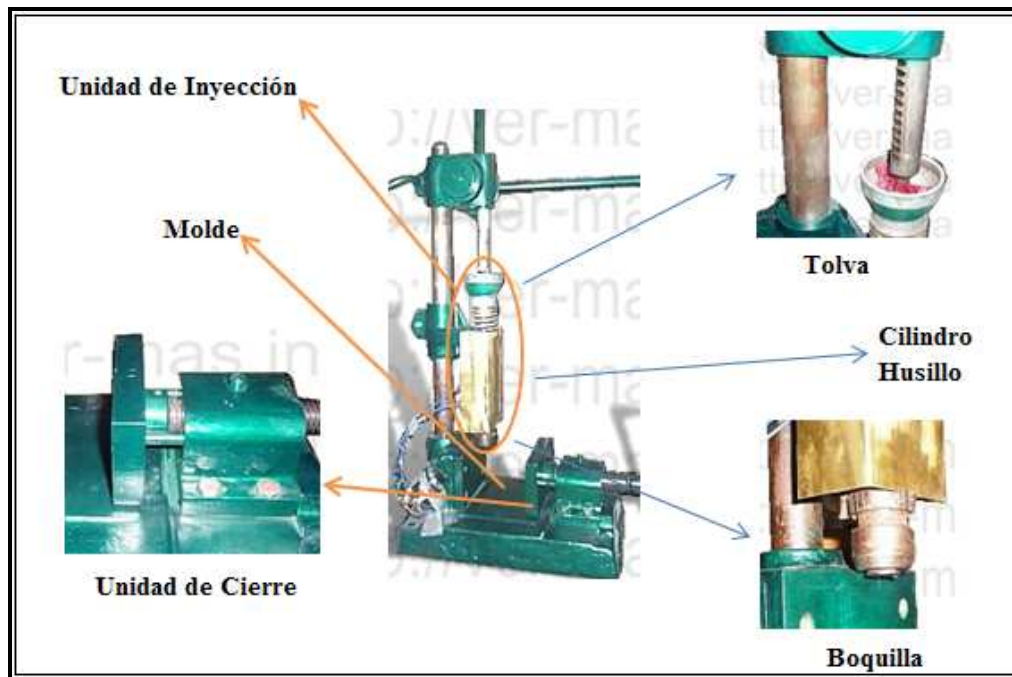


Figura 2.7: Inyectora similar a la utilizada en el proceso.

Unidad de inyección

La principal función de esta parte es calentar el “feedstock” hasta que adquiera un comportamiento pseudoplástico e inyectarlo en el molde, aunque también se ocupa de mantener la presión en el molde durante el enfriamiento. La unidad de inyección se compone a su vez de las siguientes partes:

- *Tolva*: dispositivo para la dosificación de material en el cilindro de inyección.
- *Cilindro*: alberga el husillo y soporta una alta presión durante el proceso de inyección, por lo que está fabricado en acero nitrurado.

- *Husillo*: el tornillo recíprocante o husillo es de propósito general, es decir, no está diseñado para un material específico. Se compone de tres zonas: alimentación, compresión y dosificación.
- *Boquilla*: es el punto de contacto con el molde.

Molde

El molde se ocupa de dar forma a las piezas durante su solidificación y de la expulsión de las piezas del mismo. El molde está calefactado por un circuito térmico cerrado, con el fin de evitar posibles deformaciones o defectos por enfriamientos rápidos. El molde dispone de un eyector para la pieza por el cual fluye el material relleno completamente la cavidad interior del molde.

Unidad de cierre

La unidad de cierre se ocupa, a través de un sistema de apriete, de la apertura y cierre del molde, así como mantenerlo cerrado durante la inyección y el enfriamiento. Si la fuerza de cierre del molde no es lo suficientemente alta, podrían existir fugas de material entre las dos mitades del molde, originando los defectos denominados rebabas.

Los parámetros principales de la inyectora son:

- Volumen de dosificación.
- Temperatura del molde.
- Temperatura del cilindro.
- Presión de inyección.
- Velocidad de inyección.
- Postpresión.
- Tiempo de enfriamiento.

Todas estas variables serán analizadas en profundidad en el capítulo siguiente, Resultados y Discusión, estudiando el ciclo de inyección hasta conseguir su optimización.

2.2.3.2. Caracterización de los compactos en verde

Para las piezas en verde se ha comprobado que la inyección era homogénea mediante inspección visual y se ha determinado su densidad a través de la medida experimental con el picnómetro de helio de cinco probetas.

2.2.4. Eliminación del ligante o “debinding”

Esta etapa es la más crítica del proceso ya que es la más difícil de optimizar, y una eliminación incorrecta del ligante puede producir defectos durante la sinterización.

Después del proceso de moldeo por inyección se tienen las denominadas piezas en verde. Se procede a la eliminación del ligante con una ruta de eliminación que se llevó a cabo realizando una etapa previa de extracción con disolventes seguida de un proceso posterior de degradación térmica. En primer lugar, se eliminaron los componentes solubles en disolventes orgánicos (parafina y ácido esteárico) mediante el proceso de extracción en disolvente. A continuación, las piezas se introdujeron en un horno donde se llevó a cabo la degradación térmica del resto del sistema ligante.

2.2.4.1. Eliminación mediante disolvente

El disolvente empleado para esta técnica fue un hexano (C_6H_{14}) comercial. La utilización de este disolvente en particular se justifica debido a su elevado poder de disolución de parafinas²⁹, uno de los componentes del “binder” utilizado.

En base a un estudio similar realizado en el departamento³⁰, se diseñó una tabla de tiempos de extracción de piezas, para ver la evolución temporal de la disolución de la parafina y el ácido esteárico. En esta lista de tiempos, que se muestra en la Tabla 2.7, se pueden ver que los intervalos temporales son más reducidos en las primeras etapas de la eliminación; esto obedece a que, como la eliminación es previsiblemente más rápida al principio, el comportamiento de su curva de eliminación se apreciará mejor de este modo.

La capacidad disolvente del hexano depende de su temperatura, por lo que, lo tendremos en cuenta a la hora de realizar el estudio de eliminación de parafina y ácido

esteárico. No obstante, sabemos que cuánto más alta es la temperatura en la estufa, antes llegaremos al equilibrio. Por otro lado, el punto de ebullición del hexano es de 68 °C, por lo que si la estufa opera muy cerca de este punto, se tendrá excesiva evaporación del hexano y sobre presión lo que llevará a pérdidas importantes de disolvente. Por lo tanto, para criterios eficientes, la estufa debería operar a una temperatura lo más alta posible, pero en ningún caso mayor de 60°C.

Tabla 2.7: Lista de tiempos de extracción en el “solvent debinding”.

Tiempo de inmersión
30'
60' (1h 00')
90' (1h 30')
120' (2h 00')
180' (3h 00')
240' (4h 00')
300' (5h 00')
360' (6h 00')
420' (7h 00')
480' (8h 00')

Se utilizó una media de 3 probetas para cada tiempo de inmersión, calculando por pesada el porcentaje de parafina y ácido esteárico (PW+AE) eliminado hasta el momento. Con estos datos y la tabla de tiempos se construyó una curva en la que se representó el porcentaje de parafina y ácido esteárico eliminado frente al tiempo de inmersión para una temperatura de 60°C.

Las piezas se sumergieron en un recipiente de hexano, que fue introducido en una estufa modelo Selecta de la marca Digitronic, responsable de mantener al hexano a la temperatura necesaria para cada tanda de piezas. Cada vez que se extraía una pieza, ésta se dejaba secar a 60 °C en la misma estufa durante al menos 24 horas, con el fin de asegurar la total eliminación del hexano residual antes de realizar el control de pesada.

Una vez realizado el proceso se procedió a la eliminación del resto de “binder” mediante degradación térmica.

2.2.4.2. Degradación térmica

Esta etapa fue simplificada de tal manera que se realizaron los ciclos de eliminación térmica junto con la etapa de sinterización (apartado 2.2.5.2), ya que como se dijo anteriormente los dos procesos pueden ser realizados seguidamente en un solo horno. Esto se realiza en la misma etapa porque la atmósfera es la misma en ambos procesos y además la resistencia en marrón de la pieza es muy baja y de este modo evitamos su manipulación.

2.2.5. Sinterización

Las técnicas de degradación térmica y de sinterización se van a llevar a cabo mediante el diseño de varios ciclos térmicos, para optimizar el resultado y evitar la formación de grietas u otros defectos. Para ello, se ha utilizado una mufla (Temperatura máxima 1400°C) de la marca Carbolite. Además, como soporte de las piezas al introducirlas en la mufla se han usado barquillas de alúmina refractaria con el fin de evitar contaminaciones.

2.2.5.1. Pruebas de sinterización

El proceso de sinterización implica una serie de cambios del material con respecto a la temperatura de calentamiento, por lo que para analizar dicha evolución, se realizarán pruebas a distintas temperaturas. Los parámetros utilizados para la realización de los ensayos se muestran en la tabla 2.8.

Tabla 2.8: Temperaturas y tiempos de sinterización para los distintos ensayos.

<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tiempo (min.)</i>
700	60 y 120
800	60 y 120
900	60 y 120
1000	60 y 120
1100	60
1200	60
1300	60

Para la realización de estas pruebas iniciales, se introdujo en crisoles de alúmina una cantidad previamente pesada del polvo de vidrio fabricado en la primera etapa (descrito en el apartado 2.2.1). A continuación, se metió cada muestra en la mufla a su temperatura y tiempo correspondiente. Las temperaturas de sinterización van desde 700 a 1300°C cada 100°C. Invariablemente el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización será de 1 hora, y para las temperaturas más bajas también se estudió con una permanencia dentro del horno de 2 horas.

Se observaron los cambios que se producen en forma y coloración mediante inspección visual y además se determinó la diferencia de peso que se produce en cada muestra.

2.2.5.2. Ciclos de eliminación térmica y sinterización

Debido a la eliminación del resto del ligante, durante los diferentes ciclos se calentaron las probetas según las temperaturas de eliminación del sistema ligante antes de llegar a las temperaturas de sinterización²⁹. En la Figura 2.8 se presentan a modo esquemático el ciclo óptimo para llevar a cabo el proceso de eliminación térmica y sinterización.

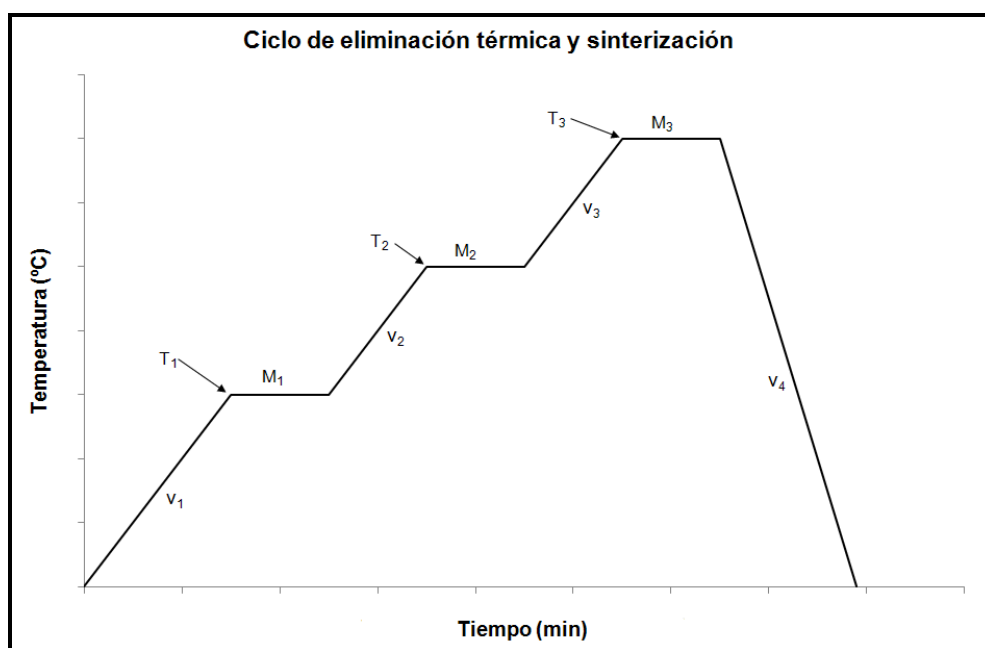


Figura 2.8: Ciclo esquemático de eliminación térmica y sinterización.

Para llevar a cabo el proceso, es necesario tener en cuenta los puntos de fusión e intervalos de degradación de los constituyentes del sistema ligante. La Tabla 2.9 muestra las características propias de los distintos ciclos térmicos utilizados como las temperaturas, velocidades de calentamiento y tiempos de permanencia en las distintas mesetas.

Tabla 2.9: Características de los ciclos realizados para eliminación térmica y sinterización.

Ciclo	V1 (°C/min)	T1 (°C)	M1 (min)	V2 (°C/min)	T2 (°C)	M2 (min)	V3 (°C/min)	T3 (°C)	M3 (min)	V4 (°C/min)
1	5	300	60	2	500	60	5	800	60	5
2	5	300	60	2	500	60	5	700	60	5
3	1	300	60	1	500	60	2	650	60	5
4	1	300	60	1	500	60	2	600	60	5

A continuación, se midieron los pesos de las probetas tras esta etapa, comprobando si coincide con la cantidad de polvo que existe en cada pieza, corroborando así si el ligante ha sido eliminado por completo.

2.2.6. Caracterización de las piezas

Para las piezas finales se hizo un análisis químico mediante un equipo que tiene el SEM, denominado EDAX.

Se ha realizado la medida de la densidad de las piezas obtenidas con el picnómetro de helio y, para las piezas porosas esta medida de densidad se ha determinado mediante el método de Arquímedes que se explicará a continuación.

Por último, además del análisis químico y de la densificación, también se calcularon las contracciones (“shrinkage”) de las piezas, para comprobar las dimensiones finales de las piezas tras la densificación que ocurre en la sinterización.

2.2.6.1. Análisis químico

Método realizado junto con la microscopia electrónica de barrido (descrito previamente en el apartado 2.2.1.2).

Para estas muestras, debido a su escasa conductividad, ha sido necesario recubrir las probetas con una fina capa de oro para su observación bajo el haz de electrones del microscopio electrónico.

2.2.6.2. Densidad

La densidad del material de partida hallada por el cálculo experimental mediante el picnómetro de helio ($\rho_{\text{vidrio}} = 2,5079 \text{ g/cm}^3$) es la densidad teórica que debería obtenerse en las piezas una vez sinterizadas. Con este valor y con midiendo la densidad real de las piezas sinterizadas, podremos determinar la densidad relativa del material mediante la siguiente ecuación:

$$\rho_{\text{relativa}} = \frac{\rho_{\text{real}}}{\rho_{\text{teórica}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.10})$$

La densidad real alcanzada después de cada sinterización se ha calculado empleando el método de Arquímedes. Para ello, se recubrieron las probetas con laca con el objetivo de cerrar los poros, evitando de esta forma la entrada de agua que puede conducir a la obtención de un valor erróneo del peso. La densidad de la laca utilizada fue $1,2 \text{ g/cm}^3$ y la del agua se determinó a la temperatura en que se encontraba en el momento de la medida.

$$\rho_{ST} = \frac{m_{\text{seco}}}{\frac{m_{\text{laca}} - m_{\text{mojado}}}{\rho_{\text{agua}}} - \frac{m_{\text{laca}} - m_{\text{seco}}}{\rho_{\text{laca}}}} \quad (\text{Ec. 2.11})$$

donde:

ρ_{ST} = densidad de sinterizado (g/cm^3).

m_{seco} = peso de la muestra (g).

m_{laca} = peso de la muestra lacada (g).

m_{mojado} = peso de la muestra lacada sumergida en agua (g).

ρ_{agua} = densidad del agua a la temperatura del ensayo ($0,997 \text{ g/cm}^3$).

ρ_{laca} = densidad de la laca utilizada (g/cm^3).

2.2.6.3. Contracción

En la sinterización se produce una disminución de las dimensiones de la pieza respecto a las iniciales del compacto en verde. Esta contracción debe tenerse muy en cuenta en el diseño de los moldes. Para ello se midieron (mediante calibre) cada una de las dimensiones de las piezas (largo, ancho y espesor), tanto en verde como sinterizadas. El cálculo de esta propiedad del sinterizado se realizó del siguiente modo:

$$C = \frac{l_{\text{verde}} - l_{ST}}{l_{\text{verde}}} \cdot 100 \quad (\text{Ec. 2.13})$$

donde:

C = contracción de la pieza tras la sinterización (%).

l_{verde} = dimensión de la pieza en verde (mm).

l_{ST} = dimensión de la pieza una vez sinterizada (mm).

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez descrito el proceso experimental, se exponen los resultados más significativos que se han obtenido durante el desarrollo del este Proyecto Fin de Carrera junto con la discusión de los mismos. Para una mejor comprensión se ha dividido este capítulo en apartados y subapartados que se corresponden con las distintas etapas fundamentales que componen la tecnología de moldeo por inyección de polvos.

3.1. Fabricación del polvo de vidrio

En esta primera etapa se lleva a cabo la molienda del vidrio obtenido de botes de uso común, siendo este el método más sencillo para transformar el material inicial en polvo.

Inicialmente, se ha determinado la densidad real del vidrio de partida haciendo uso de un picnómetro de helio, comparando el valor obtenido con el encontrado en la bibliografía. El valor de densidad hallado experimentalmente es $2,5079 \text{ g/cm}^3$, el cual se aproxima bastante al valor teórico de $2,49 \text{ g/cm}^3$.

Para comenzar, la primera información que se debe obtener es la cantidad máxima de vidrio que podemos moler en cada operación. Para ello, se ha tenido en cuenta que la vasija que se desea utilizar durante el proceso de molienda no se puede rellenar por encima de un tercio de su capacidad total (300 cm^3) durante cada operación. En el presente estudio se pretenden utilizar 100 bolas de acero de diámetro 10 mm estableciendo una relación aproximada de 10:1 entre la masa de las bolas y la del material.

Sabemos que la masa total de una bola es:

$$\begin{aligned} V_{bola} &= \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R^3 = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (0,5)^3 = 0,5236 \text{ cm}^3 \\ m_{bola} &= \rho_{bola} \cdot V_{bola} = 7,85 \cdot 0,5236 = 4,11 \text{ g} \end{aligned} \quad (\text{Ecs. 3.1})$$

Por esto, la masa total del vidrio para cada operación de molienda será la siguiente:

$$m_{vidrio} = \text{razon}(10:1) \cdot m_{bolas} = \frac{1 \text{ g. vidrio}}{10 \text{ g. bolas}} \cdot 4,11 \cdot 100 \text{ bolas} = 41,1 \text{ g} \quad (\text{Ec. 3.2})$$

A continuación, se comprueba que no se rebasa un tercio de la capacidad total de la vasija.

$$\frac{V_{\text{vasija}}}{3} = 100 \text{ cm}^3 \geq V_{\text{total}} \quad (\text{Ecs. 3.3})$$

$$V_{\text{total}} = V_{\text{bolas}} + V_{\text{vidrio}} = \frac{m_{\text{bolas}}}{\rho_{\text{bolas}}} + \frac{m_{\text{vidrio}}}{\rho_{\text{vidrio}}} = \frac{411}{7,85} + \frac{41,1}{2,5} = 68,8 \text{ cm}^3$$

A continuación se muestran cuales son los parámetros óptimos para realizar la molienda con el fin de conseguir las características más adecuadas de polvo de vidrio para llevar a cabo el proceso de moldeo por inyección.

3.1.1. Optimización de la molienda

Para optimizar el proceso de molienda se realizaron cuatro ensayos variando el tiempo de molienda, el volumen de material y la velocidad de rotación del sistema planetario (energía de molienda), parámetros que pueden influir en las características del polvo que se desea conseguir.

A continuación, se presentan los resultados del estudio de la distribución del tamaño de partícula y de microscopía electrónica de barrido para los 4 ensayos de molienda llevados a cabo (Tabla 3.1), pudiéndose así elegir cuales son las condiciones más ventajosas.

Tabla 3.1: Ensayos de molienda para el vidrio.

<i>Muestra</i>	<i>Tiempo (min)</i>	<i>m_{vidrio} (g)</i>	<i>Velocidad (rpm)</i>
V1	15	41	300
V2	25	41	300
V3	15	30	300
V4	15	41	450

La Figura 3.1 muestra la distribución del tamaño de partícula del polvo obtenido en el ensayo de molienda n°1 medida a distintas velocidades de agitación del equipo de medida. De este modo se puede determinar si este parámetro influye en la dispersión o en la aglomeración de las partículas del polvo fabricado.

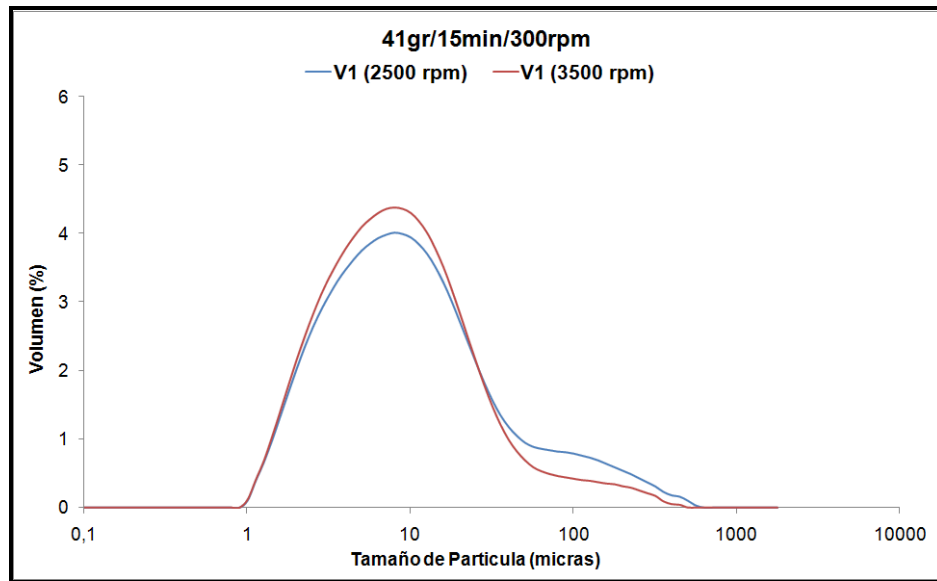


Figura 3.1: Distribución del tamaño de partícula obtenido para la muestra V1 a dos velocidades de agitación distintas: 2500 y 3500 rpm.

Las dos curvas son bastante similares aunque se aprecia una reducción del volumen de partículas que presentan tamaños superiores a 75 micras, probablemente debido a que los posibles aglomerados de partículas se deshacen con mayor facilidad, mejorando así su dispersión en el fluido utilizado. Por esto, la velocidad de agitación para el resto de los ensayos será de 3500 rpm, siendo los datos de los cuatro ensayos representados en la Figura 3.2.

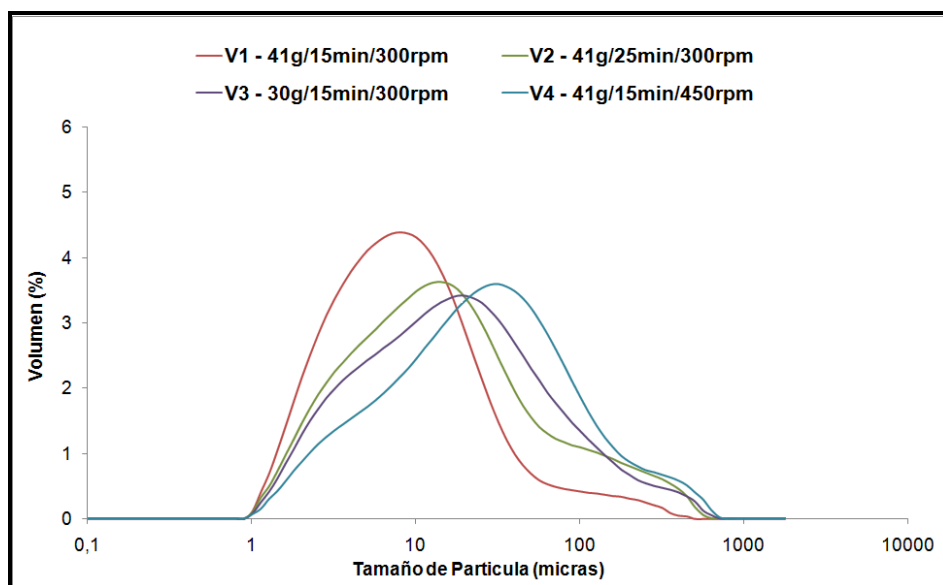


Figura 3.2: Distribución del tamaño de partícula del polvo de partida.

La Figura 3.2 muestra la distribución del tamaño de partícula para cada uno de los ensayos de molienda llevados a cabo. Los resultados son resumidos en la Tabla 3.2:

Tabla 3.2: Distribución del tamaño de partícula para los 4 ensayos.

<i>Muestra</i>	<i>Tamaño de partícula (%)</i>			
	$> 75 \mu\text{m}$	$75 \mu\text{m} > X > 63 \mu\text{m}$	$63 \mu\text{m} > X > 40 \mu\text{m}$	$< 40 \mu\text{m}$
V1	4,5	1	3	91,5
V2	13	2,5	6,5	78
V3	13	3,5	9,5	74
V4	19	5,5	13,5	62

Los resultados se corroboran mediante la observación de las cuatro muestras en el microscopio electrónico de barrido. La Figura 3.3 presenta las micrografías de los 4 polvos.

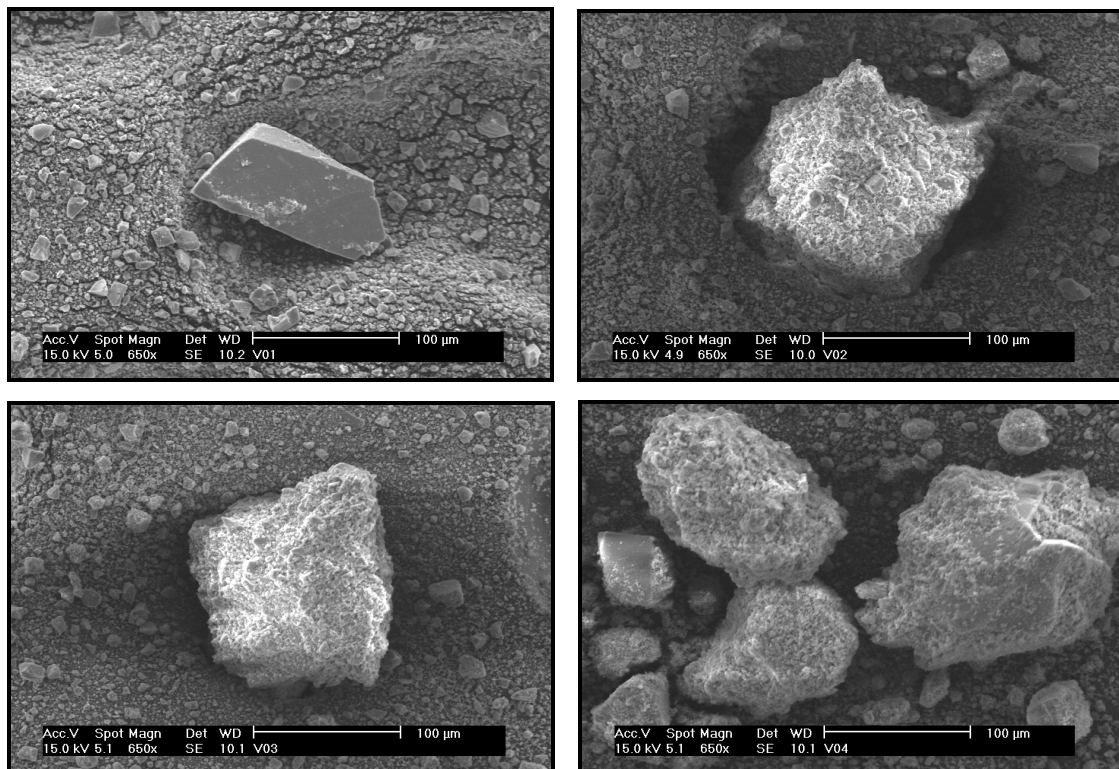


Figura 3.3: Micrografías de las 4 muestras. V1 (superior izqda), V2 (superior dcha), V3 (inferior izqda) y V4 (inferior dcha).

Se escogieron los parámetros del ensayo n°1, ya que los resultados obtenidos señalan que se obtiene un mayor porcentaje de partículas del polvo de vidrio menores de 40

micras empleando un ciclo de molienda de 15 minutos de duración a 300 rpm en el que se parte aproximadamente de 40 gramos de vidrio.

También hay que señalar que el volumen de polvo que presenta un tamaño de partícula superior a 75 micras representa un porcentaje mínimo. Esta fracción se debe eliminar ya que los tamaños de partícula inferiores a 40 micras presentan mejores características reológicas que permiten durante el proceso de inyección rellenar el molde correctamente obteniéndose un número menor de defectos durante el moldeo y una mejor retención de la forma del molde¹⁸. Por este motivo, se decidió tamizar la totalidad del polvo fabricado previamente por molienda (unos 1045 gramos de polvo inicial), para quitar las partículas con un tamaño mayor de 75 micras, y así controlar el tamaño de partícula del polvo ya que aquellas que presentan tamaños superiores a 75 micras pueden dañar el equipo de moldeo por inyección. Tras el tamizado, se obtuvieron unos 850 gramos de polvo de vidrio.

3.1.2. Caracterización del polvo

Para la caracterización del polvo de vidrio se determinó la distribución final del tamaño de partícula, se observó una micrografía del polvo después del tamizado y se realizó un estudio mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Del mismo modo, se determinaron las características del polvo que presentan una influencia importante en el proceso de moldeo por inyección como son la densidad aparente y la densidad vibrada.

3.1.2.1. Distribución del tamaño de partícula

La distribución del tamaño de partícula obtenida se muestra en la Tabla 3.2 y estos mismos resultados aparecen de forma gráfica en la Figura 3.4.

Tabla 3.2: Distribución final del tamaño de partícula del polvo de partida.

	> 70 μm	70 μm > X > 45 μm	45 μm > X > 20 μm	< 20 μm
Tamaño de partícula (%)	0,5	2,5	11	86

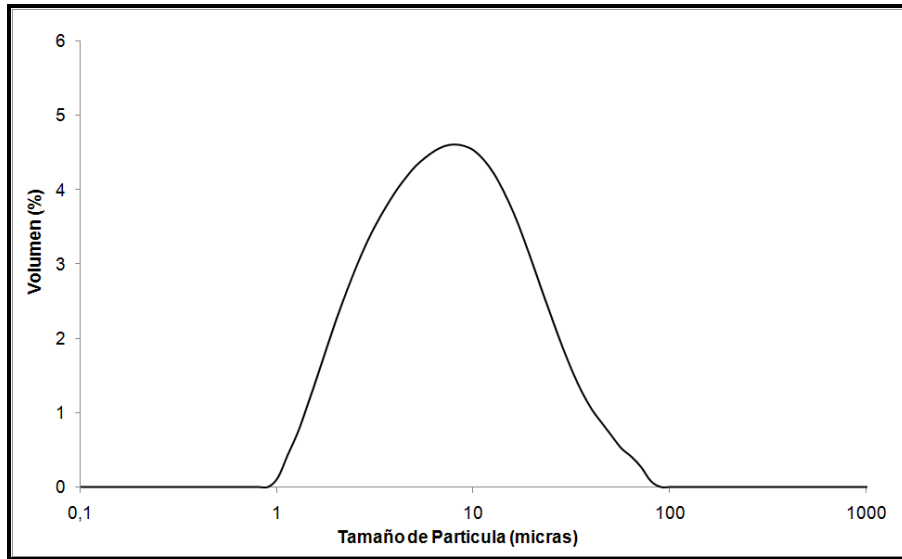


Figura 3.4: Distribución del tamaño de partícula del polvo de vidrio tamizado a 75 micras.

Los resultados obtenidos muestran que el 86% de las partículas del polvo de vidrio son menores de 20 micras. Uno de los parámetros más importantes junto al tamaño medio de partícula ($D_{50} = 7,5 \mu\text{m}$) es el parámetro de distribución de la pendiente (S_w), y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$S_w = \frac{2,56}{\log_{10}\left(\frac{D_{90}}{D_{10}}\right)} = \frac{2,56}{\log_{10}\left(\frac{24,3}{2,2}\right)} = 2,45 \quad (\text{Ec. 3.4})$$

Este parámetro hace referencia a la anchura de la distribución de tamaños de partícula de un determinado polvo. De este modo, valores bajos de este parámetro (1 ó 2) se corresponden con distribuciones anchas y valores elevados (>5) corresponden a distribuciones estrechas⁴. Se puede observar que el polvo fabricado presenta una amplia distribución del tamaño de partícula lo que favorece su empaquetamiento ya que las partículas pequeñas ocuparán los espacios existentes entre las de mayor tamaño.

3.1.2.2. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Al igual que para la optimización de la molienda, mediante el microscopio de barrido (SEM) se ha observado el polvo de partida una vez tamizado. El resultado se muestra en la Figura 3.5.

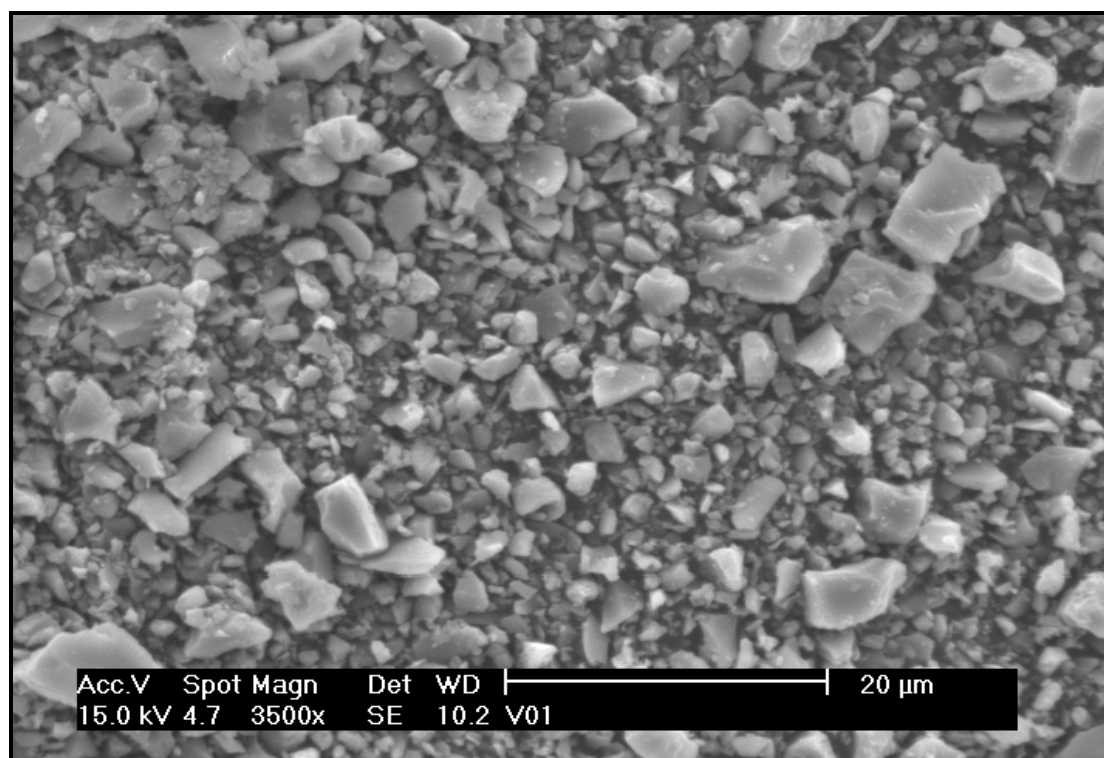


Figura 3.5: Micrografía del polvo de partida.

La Figura 3.5 muestra que las partículas tienen forma irregular. A diferencia de las partículas esféricas, este tipo de morfología presenta una mayor fricción entre partículas, por lo que mantienen mucho mejor la forma del componente durante las etapas de eliminación del ligante y sinterización³¹, conduciendo a una menor variabilidad dimensional al final del proceso³². Además, como se comentó anteriormente, la distribución del tamaño de partícula es bastante ancha lo que favorece el empaquetamiento de las partículas consiguiendo así durante la sinterización aumentar la densidad de las piezas⁴.

3.1.2.3. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El estudio realizado mediante análisis calorimétrico diferencial de barrido, en el equipo descrito en el apartado 2.2.1.2, permitió determinar las reacciones que sufre el polvo de vidrio con la temperatura. Los datos obtenidos se representan en la Figura 3.6. Estos datos se obtuvieron durante el calentamiento, siendo los incrementos de entalpía positivos (ΔH) reacciones exotérmicas.

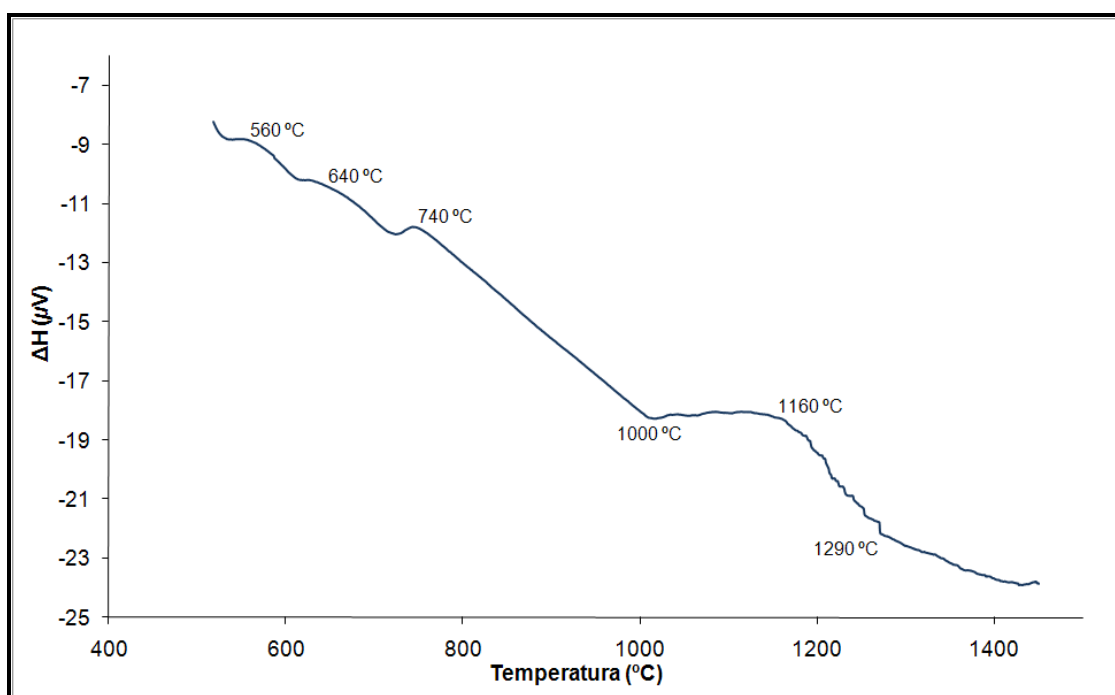


Figura 3.6: Calorimetría diferencial de barrido del polvo de vidrio de partida.

Los dos primeros picos que aparecen en la figura muestran transformaciones a 560°C y 640°C que corresponden a la transformación polimórfica del cuarzo, que pasa de cuarzo (α) a cuarzo (β), y a la combinación de la sosa y la caliza que se unen para formar el carbonato doble de sodio y calcio, respectivamente. El siguiente pico que aparece a 740°C corresponde a la reacción que provoca la formación de devitrita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$).

Como se comentó anteriormente, por encima de 900°C es cuando comienza la disolución del cuarzo en la fase líquida¹⁴. Por último, se observa que entre 1000°C y 1290°C existe un pico exotérmico que se corresponde con la fusión del sistema Na_2O - CaO - SiO_2 - CO_2 .

Las temperaturas a las que aparecen los picos en la Figura 3.6 no coinciden exactamente con las temperaturas descritas en el apartado previo 1.2.2.1, que corresponden a las reacciones que tienen lugar durante el proceso de fusión del sistema Na_2O - CaO - SiO_2 - CO_2 . Probablemente, este hecho se debe a que el análisis realizado es un ensayo dinámico el cual se está comparando con las reacciones teóricas calculadas en condiciones de equilibrio.

3.1.2.4. Densidad aparente

La densidad aparente del polvo de vidrio es el peso por unidad de volumen de polvo cuando este es vertido libremente en el interior de un recipiente de dimensiones conocidas. Este parámetro se ha calculado bajo norma³³ utilizando un aparato denominado flujómetro Hall el cual fue descrito en el apartado 2.2.1.2, obteniéndose un resultado de $0,768 \pm 0,015$ g/cm³. El valor presentado es la media entre los resultados de los cinco experimentos realizados.

Con el valor obtenido para la densidad aparente del polvo y conociendo la densidad verdadera del vidrio ($2,5079$ g/cm³), mediante la Ecuación 2.2 del apartado 2.2.1.2, se determinó la capacidad de empaquetamiento del polvo de vidrio que corresponde al 30,6%.

El área superficial del vidrio es uno de los parámetros que más afecta en la densidad aparente, y es inversamente proporcional al tamaño de partícula y a la densidad real del material. Por lo tanto, el valor de densidad aparente se comprende en torno al 30% del valor real de densidad debido a que el área superficial del polvo es muy grande, lo que ocasiona un aumento de la fricción entre las partículas de polvo^{4,21}.

3.1.2.5. Densidad de polvo vibrado

La densidad de polvo vibrado es la densidad más elevada que puede alcanzar un determinado polvo haciéndolo vibrar. Este parámetro se ha calculado, según lo descrito en el apartado previo 2.2.1.2, mediante la sujeción de la muestra a un equipo tamizador mediante el cual se sometió el polvo de vidrio a vibración para medir el valor de la densidad tras el vibrado. El valor de densidad vibrada obtenido fue de $1,140 \pm 0,007$ g/cm³. Se hizo la media entre los resultados de los tres experimentos realizados.

Con el valor obtenido de la densidad de polvo vibrado y conociendo la densidad verdadera del vidrio, mediante la Ecuación 2.4 del apartado 2.2.1.2, se determinó la capacidad de las sustancias de polvo para compactarse. El valor de la densidad vibrada es el 45,4% del valor real de la densidad.

La bibliografía⁴ sugiere que para que el polvo no experimente problemas durante el

proceso PIM, el valor de su densidad vibrada debe corresponder al menos con el 50% de valor de su densidad real medida con el picnómetro de helio. Por lo tanto, el utilizar un material con un valor de empaquetamiento más bajo puede dar problemas durante el mezclado del polvo con el sistema ligante, así como durante la etapa de moldeo.

3.2. Fabricación del “feedstock”

Como se estudió en el apartado 2.2.2.1, la configuración del sistema ligante compuesto con polietileno de baja densidad, parafina y ácido esteárico, se eligió con unas proporciones del 47%, 48% y 5% en volumen, respectivamente. Para continuar con el proceso de fabricación del “feedstock” se debe determinar la proporción crítica y óptima de polvo para dicho ligante a partir del análisis del par de torsión de mezclado. Por último, se midió la densidad del “feedstock” para verificar la homogeneidad de la mezcla polvo-ligante.

3.2.1. Optimización de la carga sólida del “feedstock”

Como se comentó en el apartado 2.2.2.2, es necesario tener la certeza de que el “feedstock” fabricado es lo suficientemente homogéneo y fluido como para llevar a cabo el proceso PIM. Un alto grado de homogeneidad reduce los posibles problemas de separación de los componentes del “feedstock” durante la inyección y asegura una buena uniformidad del proceso durante las etapas de moldeo, sinterización y un mejor control dimensional¹⁸. Para tener una idea del grado de homogeneidad, ésta será evaluada a través de medidas del par de torsión y medidas de densidad.

3.2.1.1. Análisis del par de torsión

En esta etapa se estudió la homogeneidad de distintos sistemas polvo/ligante mediante el estudio del par de torsión que ofrece un valor comparativo de viscosidad entre mezclas fabricadas con los mismos constituyentes. El par de torsión fue generado en la máquina mezcladora descrita en el apartado 2.2.2.2. Se debe tener en cuenta que la temperatura de mezclado será superior a la de fusión de los componentes del sistema

ligante e inferior a la temperatura de degradación de todos ellos. Por lo tanto, las condiciones de mezclado empleadas para cada composición fueron mezclas realizadas durante 30 minutos para asegurar su completa homogeneidad, a una velocidad de mezclado de 40 rpm utilizando una temperatura de 160°C.

Como se planteaba en el capítulo anterior, se han estudiado mezclas polvo-ligante con cinco cargas sólidas distintas (55, 60, 65, 68 y 70% en volumen de polvo de vidrio). En la Tabla 3.3 se muestra la masa calculada, mediante las ecuaciones 2.5 y 2.6 del apartado 2.2.2.2, para los componentes de las mezclas en sus distintas proporciones.

Tabla 3.3: Masa de los componentes del “feedstock” en sus distintas proporciones.

	% Polvo de vidrio en volumen	% Ligante en volumen	m_{polvo} (g)	m_{LDPE} (g)	m_{PW} (g)	m_{AE} (g)
Mezcla 1	55	45	66,62	9,43	9,49	1,04
Mezcla 2	60	40	72,68	8,38	8,44	0,93
Mezcla 3	65	35	78,74	7,33	7,38	0,81
Mezcla 4	68	32	82,37	6,70	6,75	0,74
Mezcla 5	70	30	84,79	6,29	6,33	0,70

Para la fabricación de los “feedstock”, inicialmente se pesaron en una balanza los componentes y después de su dosificación en el equipo mezclador se procedió a su mezclado por cizallamiento asegurando una correcta distribución y unión de los componentes del ligante. Para llevar a cabo el proceso, se introdujo inicialmente el ligante en la mezcladora y después se añadieron pequeñas cantidades del polvo de vidrio hasta llegar al porcentaje requerido. En la Figura 3.7 se muestran las curvas del par de torsión (torque) para todos los feedstock fabricados.

Para el estudio de la homogeneidad de las distintas mezclas se compararon tanto el par de torsión *máximo* como el par de torsión *estacionario*. Debido a que la dosificación de los componentes es un proceso manual, la reproducibilidad de dicha dosificación no puede considerarse exacta. Por lo tanto, valor de par *estacionario* es considerado el parámetro a medir de mayor importancia, debido a que el valor *máximo* depende en cierta medida de la velocidad y forma de dosificación de los componentes en el equipo mezclador.

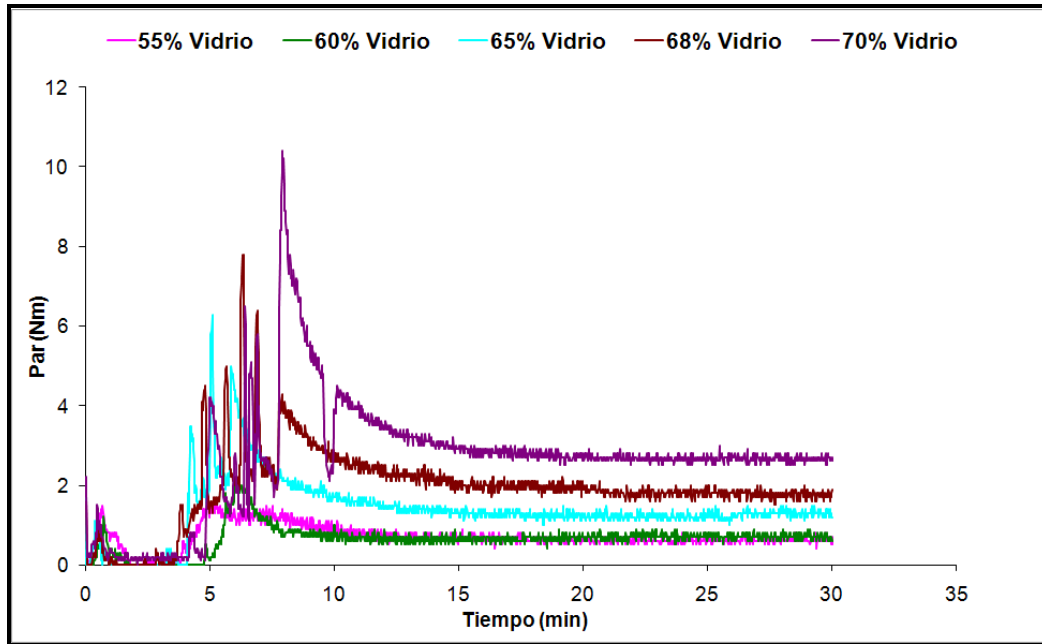


Figura 3.7: Evolución del par de torsión con el contenido de polvo adicionado.

En la forma de las curvas se observa un primer pico que corresponde con la adicción del ligante y dado que al principio este es sólido aparece un segundo pico que va disminuyendo a medida que se funde el ligante. El resto de picos que aparecen en las gráficas son debidos a adiciones de pequeñas cantidades de polvo a la mezcla, dado que al cerrar la mezcladora se provoca un aumento de presión en la mezcla aumentando el valor del par de torsión que el equipo mide en ese momento.

En la Tabla 3.4 se recoge un resumen de los valores de par de torsión obtenidos durante el proceso de mezclado. El par de torsión de “máximo” es el valor del par más alto que alcanza la mezcla, y el par de torsión “estacionario” es el valor de par constante una vez que la mezcla es homogeneizada y se estabiliza.

Tabla 3.4: Par de torsión de pico y estacionario de los “feedstocks”

Configuración	"Feedstock"	$M_{\text{máximo}} \text{ (N}\cdot\text{m)}$	$M_{\text{estacionario}} \text{ (N}\cdot\text{m)}$
Mezcla 1	55% vidrio / 45% ligante	1,6	0,6
Mezcla 2	60% vidrio / 40% ligante	2,1	0,7
Mezcla 3	65% vidrio / 35% ligante	6,3	1,3
Mezcla 4	68% vidrio / 32% ligante	7,8	1,8
Mezcla 5	70% vidrio / 30% ligante	10,4	2,6

Como se puede apreciar, se produce un aumento del par de torsión necesario para hacer girar los rotores del equipo mezclador a medida que aumenta el porcentaje de polvo de vidrio en el feedstock. En la Figura 3.8 se muestra la variación del par estacionario en relación con el porcentaje en volumen de polvo de vidrio añadido en cada mezcla.

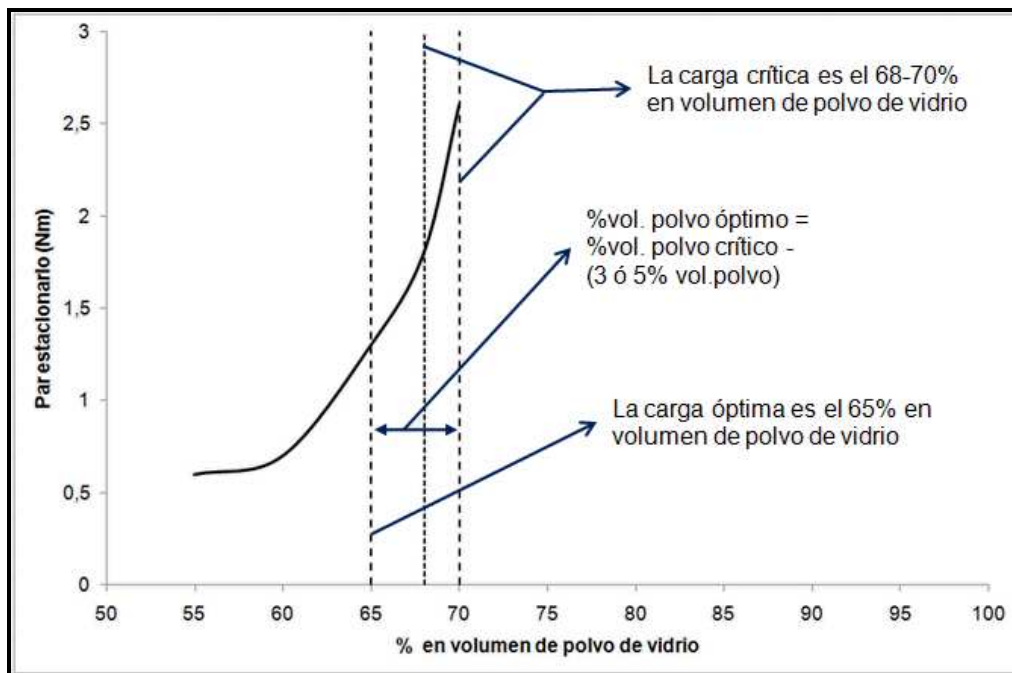


Figura 3.8: Estudio par estacionario frente al porcentaje en volumen de polvo de cada “feedstock”.

La carga óptima del polvo es, como norma general, entre un 3% y un 5% en volumen inferior que la carga crítica⁴, aunque estas proporciones pueden cambiar dependiendo de las características de las mezclas polvo-ligante objeto de estudio. En este punto, el estudio visual de las mezclas fabricadas toma una notable importancia debido a que permite identificar cuando comienza la aparición de partículas de polvo libres, lo que indica que el sistema ligante ya no es capaz de cubrir todo el polvo. La aparición de estas partículas de polvo libres va acompañada de un notable aumento de viscosidad y de un cambio de la apariencia del material que pierde su aspecto viscoso (de polímero fundido) y adquiere un aspecto sólido con aristas pronunciadas. Estos cambios indican que se ha alcanzado la carga crítica y que, por tanto, comienza a reducirse la homogeneidad de los materiales.

Las mezclas con un 55, 60 y 65% en volumen de polvo de vidrio presentaban

homogeneidad en su aspecto tras el mezclado, mientras que en las mezclas con un 68 y 70% en volumen de polvo de vidrio se produjo separación entre el polvo y el ligante apareciendo discontinuidades en las mismas. Por esta razón, se seleccionó la configuración 3 (65% en volumen de polvo de vidrio). Por lo tanto, la carga óptima será el 65% de polvo y la carga crítica el 68-70% de polvo.

Como se comentó anteriormente en el apartado 3.1.2.5, la densidad del polvo de vidrio vibrado es inferior al mínimo valor recomendado en la bibliografía⁴. Se sugiere que para que el polvo no experimente problemas durante el proceso PIM, el valor de su densidad vibrada debe corresponder al menos con el 50% de valor de su densidad real del material. No obstante, se ha podido comprobar que en este caso no aparecen problemas durante el mezclado del polvo con el sistema ligante, siendo posible obtener un “feedstock” con un porcentaje importante en volumen de polvo. Este hecho se debe a que no se alcanza la compactación máxima del polvo por vibrado debido a la baja densidad real del material por lo que la compactación máxima del polvo sólo se alcanzaría mediante la aplicación de una presión externa.

En la Figura 3.9 aparece una gráfica que muestra claramente el comportamiento del “feedstock” fabricado con la carga óptima del polvo de vidrio.

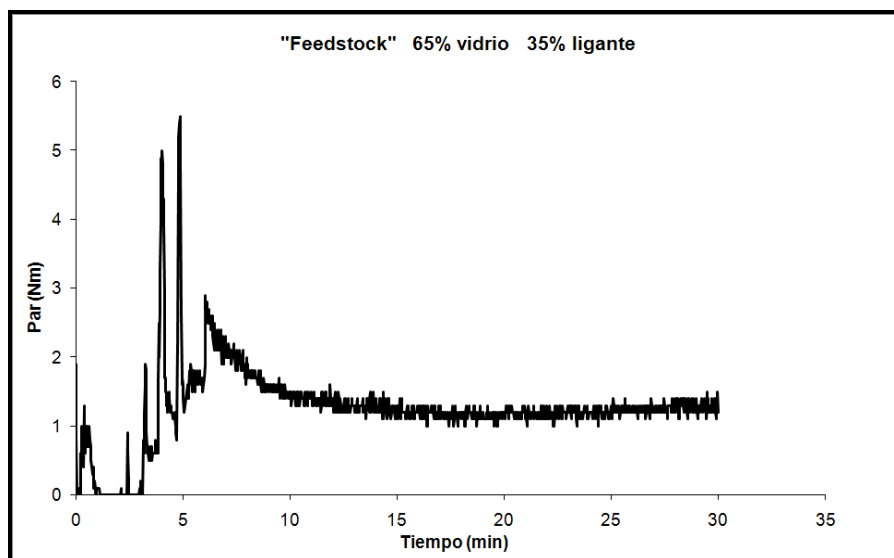


Figura 3.9: Representación del par de torsión frente al tiempo de mezclado para el “feedstock” fabricado con un 65% de polvo de vidrio.

Como puede observarse en la Figura 3.9, la mezcla polvo-ligante fabricada con la carga de polvo óptima muestra una curva de par de torsión estable y que se mantiene constante durante el proceso de mezcla transcurridos 15 minutos de la primera dosificación. Este hecho permite asegurar que, si el proceso de fabricación del “feedstock” se desarrolla adecuadamente, el material resultante va a presentar una composición homogénea y unas propiedades físicas reproducibles.

La Tabla 3.5 recoge la composición del “feedstock” elegido tras la secuencia de optimización realizada en el estudio.

Tabla 3.5: Formulación del “feedstock” seleccionado.

Componente	Vidrio	LDPE	PW	AE
Ligante utilizado (% en volumen)	-	47	48	5
"Feedstock" elegido (% en volumen)	65	16,45	16,8	1,75
"Feedstock" elegido (% en peso)	83,53	7,78	7,83	0,86

Finalmente, la mezclas polvo-ligante fabricadas con distintas cargas sólidas fueron granuladas para su mejor manejo, almacenamiento y posterior dosificación en la etapa de inyección.

3.2.1.2. Densidad de las mezclas

Una vez granuladas cada una de las mezclas, se midieron las densidades de tres porciones de cada material para asegurar que el proceso de mezclado fue el correcto. La medida experimental se realizó con el picnómetro de helio y el valor teórico fue determinado usando la regla de las mezclas (Ecuaciones 2.7, 2.8 y 2.9 del apartado 2.2.2.3).

Tabla 3.6: Densidad teórica y real de los “feedstocks”

"Feedstock"	$\rho_{\text{teórica}}$	ρ_{real}	% $D_{\text{teórica}}$
55% vidrio / 45% ligante	1,793	$1,782 \pm 0,006$	99,4
60% vidrio / 40% ligante	1,872	$1,857 \pm 0,005$	99,2
65% vidrio / 35% ligante	1,952	$1,929 \pm 0,004$	98,8
68% vidrio / 32% ligante	1,999	$1,972 \pm 0,003$	98,6
70% vidrio / 30% ligante	2,031	$2,003 \pm 0,003$	98,6

En la Tabla 3.6 se resumen los resultados obtenidos. Como puede apreciarse en la tabla, ambos valores de densidad son muy similares, lo que indica un adecuado proceso de preparación de las mezclas. También se observa que la densidad real es menor que la teórica porque existe porosidad en el material.

A continuación, la Figura 3.10 presenta una gráfica que muestra la densidad de las mezclas con respecto a la fracción de polvo en volumen. Se comprueba que es similar a la de la Figura 2.6 que se representó anteriormente en el apartado 2.2.2.3.

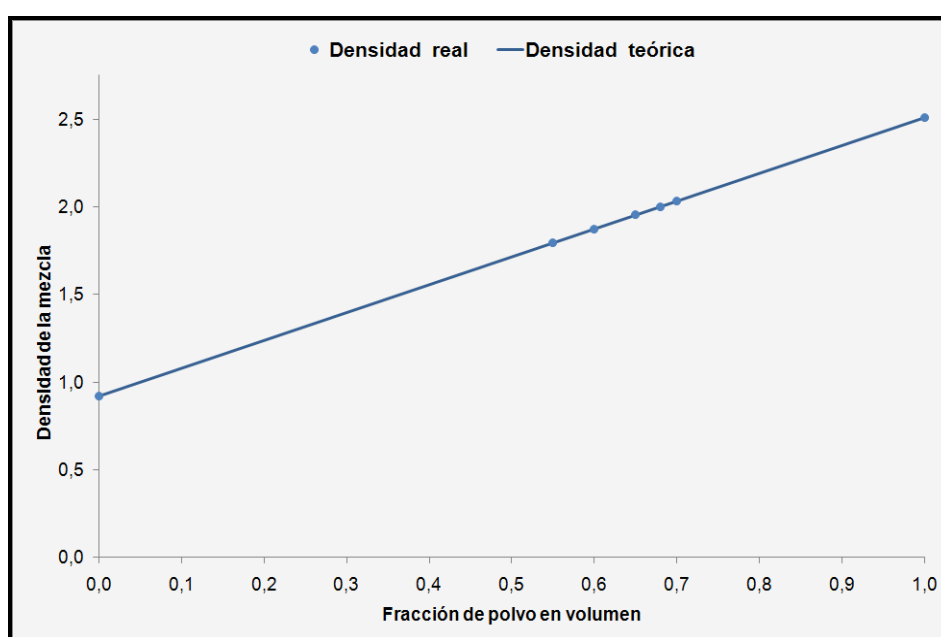


Figura 3.10: Densidad de las mezclas polvo-ligante frente a su fracción de polvo.

3.3. Moldeo por inyección

En este apartado se seleccionaran los parámetros fundamentales de inyección y se explicarán el proceso seguido para inyectar el “feedstock” en el molde y la caracterización de las piezas en verde obtenidas.

3.3.1. Selección de los parámetros óptimos de inyección^{4,34}

Los sistemas de control de la inyectora se basan en una serie de parámetros

(temperaturas, presiones, tiempos...) que conforman las variables del proceso de inyección. Algunas de estas variables, por ejemplo tanto las temperaturas del molde como del cilindro, vendrán determinadas por la naturaleza del “feedstock” inyectado. Sin embargo, otras variables de inyección dependerán de otros factores, por ejemplo el volumen de dosificación y la velocidad de inyección están relacionados con el tamaño de la cavidad del molde.

A continuación se presentan los parámetros más importantes a la hora de controlar el proceso.

Volumen de dosificación

El volumen de inyección es específico para cada molde y depende del volumen de la pieza que se quiere inyectar. Está relacionado con la etapa de inyección y la de dosificación ya que es volumen teórico que se inyecta y el volumen con el que se llena el husillo para el siguiente ciclo de inyección.

Temperatura del molde

El dispositivo de calefacción del molde consiste en un sistema de circulación de aceite térmico en circuito cerrado. El aceite es bombeado a los conductos internos de la parte fija del molde y por medio de una tubería pasa a la parte móvil del mismo.

Es necesario que la temperatura del molde sea inferior a la temperatura de reblandecimiento de la mezcla ya que las piezas se deformarían al extraerse. También es necesario que el dispositivo de calefacción mantenga la temperatura constante en todo el molde ya que gradientes de temperatura en el mismo provocarían tensiones térmicas en las piezas durante el enfriamiento.

La temperatura adecuada del molde depende de las propiedades de la mezcla, de la temperatura de inyección y del diseño del molde. Debe ser lo más baja posible para acortar el ciclo de inyección pero no demasiado baja (menos de 30°C) ya que pueden producirse defectos en las piezas debido al enfriamiento rápido de la superficie de la pieza y a variaciones de la viscosidad de la mezcla durante la inyección.

Temperatura del cilindro

La distribución de temperatura a lo largo del cilindro es gradual hasta alcanzar la máxima, que aumenta ligeramente al aproximarse a la boquilla. Esto ayuda a la alimentación del cilindro y a la propia inyección del “feedstock” en el molde, al controlar las propiedades del mismo en el momento de la inyección.

Este parámetro dependerá exclusivamente de la naturaleza de los componentes de la mezcla a inyectar y su comportamiento con la temperatura.

Presión de inyección

Este parámetro controla el máximo valor de presión que se alcanza en el ciclo de inyección. Por tanto, el control del mismo se realiza asegurando que el valor necesario de presión de inyección que se va a necesitar para inyectar la mezcla entre dentro del rango asignado de presiones.

El valor de presión es medido en la boquilla de inyección por lo que será función de la viscosidad del “feedstock” inyectado y la velocidad de inyección.

Velocidad de inyección

La velocidad a la que el “feedstock” será inyectado en el molde es de suma importancia en el proceso de inyección. Velocidades demasiado elevadas pueden producir un llenado deficiente debido a que queda aire atrapado, sin embargo, la utilización de velocidades demasiado bajas pueden producir desprendimiento de material debido a la solidificación o llenados insuficientes del molde. Por estas razones, éste es uno de los parámetros más delicados, al tener que llegar a un compromiso entre ambos extremos.

Postpresión

La postpresión, también llamada presión de mantenimiento, es la presión final que se ejerce sobre el material una vez que la cavidad está llena. Su función es la de compensar la contracción que sufre la pieza debido al enfriamiento y densificarla al máximo. La transición de la inyección a la postpresión se debe efectuar cuando la cavidad está casi

llena, este momento se conoce como punto de conmutación.

Tiempo de enfriamiento

Es deseable que sea lo más corto posible para reducir el tiempo de ciclo. Sin embargo, debe ser suficientemente prolongado para asegurar el enfriamiento adecuado de la pieza que evite una deformación al extraerla del molde. Además, temperaturas elevadas del molde pueden alargar el tiempo de enfriamiento.

3.3.2. Moldeo por inyección de las piezas

Una vez fabricado el “feedstock” con el contenido de polvo óptimo (en este caso 65% en volumen), el objetivo es obtener piezas sin defectos ni deformaciones determinando las variables de inyección adecuadas.

El molde utilizado permite obtener un tipo de probeta de geometría rectangular (longitud = 59,14 mm; anchura = 8,07 mm; espesor = 4,00 mm). Las piezas resultantes se emplearán para medir la variación dimensional, la densificación de las piezas y el resto de aspectos a estudiar en el proceso.

Durante los primeros ciclos de inyección se produjeron problemas para conseguir llenar completamente el molde. Variando algunos parámetros de inyección, como por ejemplo, aumentando el volumen de dosificación o disminuyendo el tiempo de inyección, se consiguieron solucionar los problemas encontrados. Después de cada ciclo de inyección hay que observar la colada (remanente del “feedstock” solidificado que queda en los canales del molde), ya que su aspecto es un indicativo de la calidad de inyección. Por esto, para que no surja ningún problema durante la realización de los ciclos de inyección la colada debe ser un único compacto y no debe presentar burbujas o grietas.

Los valores óptimos de los parámetros de inyección más importantes que se han utilizado durante el proceso se recogen a continuación:

- Volumen de dosificación $\rightarrow 2 \text{ cm}^3$
- Temperatura del molde $\rightarrow 70 \text{ }^\circ\text{C}$

- Temperatura máxima del cilindro $\rightarrow 170\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Presión de inyección $\rightarrow 600\text{ kPa}$
- Velocidad de inyección $\rightarrow 0,4\text{ cm}^3/\text{s}$
- Postpresión $\rightarrow 900\text{ kPa}$
- Tiempo de enfriamiento $\rightarrow 6\text{ s}$

La temperatura del cilindro de inyección se seleccionó en función de la temperatura utilizada para llevar a cabo el proceso de mezclado de los constituyentes. El resto de valores fueron seleccionados observando cuales permitían inyectar las piezas sin problemas para obtener la geometría deseada.

La Figura 3.11 muestra un componente fabricado a partir del “feedstock” de vidrio. En la imagen que presenta la figura se puede apreciar que las piezas inyectadas no muestran defectos superficiales lo que, a falta de las medidas de densidad de los componentes en verde, es indicativo de que el proceso de inyección se ha llevado a cabo de manera satisfactoria.

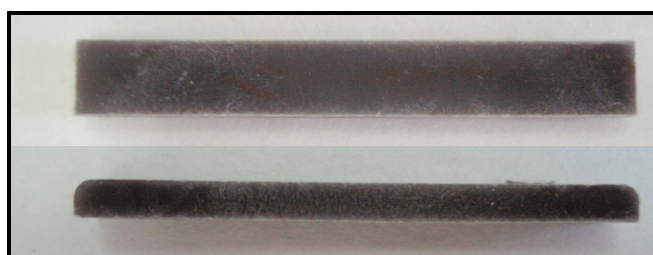


Figura 3.11: Fotografía de la planta y el perfil de una de las piezas inyectadas.

3.3.3. Caracterización de los compactos en verde

Para evaluar la homogeneidad de las piezas inyectadas se determinó la densidad de estas, se midieron cinco probetas aleatorias para minimizar el error cometido durante las mediciones, obteniéndose un resultado de $1,960 \pm 0,007\text{ g/cm}^3$.

Como puede apreciarse, el error de la densidad es muy pequeño, lo que es otra muestra de la alta homogeneidad que presenta el “feedstock” así como de la buena reproducibilidad del proceso de inyección.

Del mismo modo, se pueden comparar la densidad teórica y real del “feedstock” (1,952 y 1,929 g/cm³, respectivamente) determinadas en el apartado 3.2.1.2. La densidad real es menor que la teórica dado que existe porosidad en el “feedstock”, sin embargo se comprueba que la densidad de los compactos en verde no varía significativamente respecto a la teórica ya que al inyectar el “feedstock” bajo presión se elimina la porosidad existente en el material.

Por tanto, en el proceso de inyección se ha conseguido alcanzar la densidad en verde máxima (teórica) y reducir la segregación de las partículas de polvo respecto al ligante.

3.4. Eliminación del sistema ligante (debinding)

La eliminación del ligante se realiza en dos fases consecutivas. Inicialmente, en la primera fase las piezas en verde son sumergidas en hexano a una determinada temperatura para eliminar la parafina y el ácido esteárico, componentes solubles del “binder”. Tras la extracción, una vez secadas las piezas, las piezas se introdujeron en un horno donde se llevó a cabo un ciclo térmico diseñado para eliminar el resto del sistema ligante. Esta segunda etapa se ha realizado junto a la etapa de sinterización ya que, como se comentó anteriormente, los dos procesos (eliminación térmica y sinterización) pueden ser realizados a la vez en el mismo horno.

En este apartado se exponen los resultados obtenidos para la eliminación del “binder” mediante la extracción con disolventes, técnica explicada en el apartado 2.2.4.1 del capítulo anterior.

3.4.1. Eliminación con disolventes

El tiempo necesario para la eliminación con disolventes se optimizó a una temperatura de 60°C. A esta temperatura se realizó un estudio de la disolución en hexano de la parafina y el ácido esteárico que constituyen la parte soluble del sistema ligante. En la Figura 3.12 se muestra la fracción soluble eliminada frente al tiempo de inmersión de las piezas en el disolvente (hexano).

Por lo general, la extracción con disolventes se suele llevar a cabo con el disolvente en estado líquido. Durante el proceso de eliminación se podría incrementar aún más la temperatura por encima de 60°C para conseguir una eliminación más rápida del ligante. No obstante, dado que la temperatura de ebullición del hexano es 68°C, se necesitaría un recipiente hermético que evitase la evaporación del disolvente.

Como puede observarse en la figura 3.12, el material va perdiendo una mayor cantidad del ligante a medida que aumenta el tiempo de inmersión. Según aumenta dicho tiempo, el disolvente va penetrando desde la superficie de los componentes hacia su interior extrayendo de forma paulatina los constituyentes del sistema ligante que son capaces de disolverse en hexano. Por tanto, a las 5 horas de inmersión en el disolvente el porcentaje (en peso) de ligante soluble eliminado comienza a estancarse en torno al 90% mostrando la curva de disolución un comportamiento asintótico.

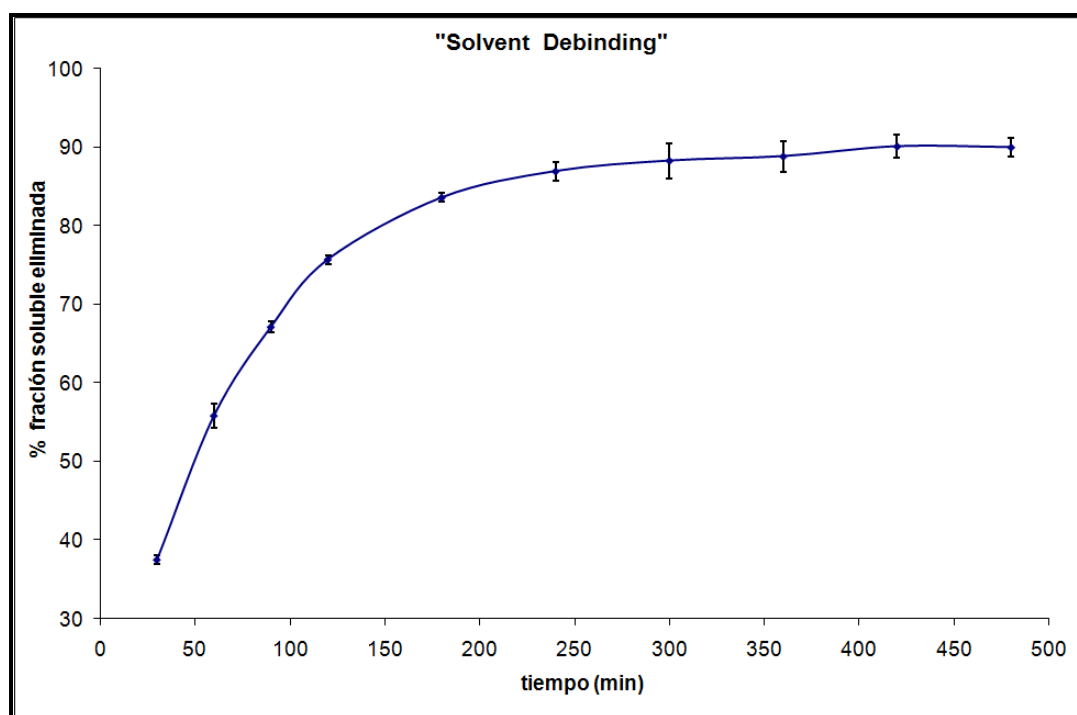


Figura 3.12: Estudio de la eliminación de los compuestos solubles en hexano del sistema ligante (PW + AE) frente al tiempo de inmersión a una temperatura de 60°C.

Para la totalidad de las probetas se realizó el proceso de eliminación con disolventes a una temperatura de 60°C y durante 300 minutos para eliminar un mayor porcentaje de

ligante soluble. Tras este proceso, se determinó el peso de cada una de las piezas con el fin de comprobar que todas habían perdido la misma cantidad de parafina y ácido esteárico. El peso medio de las piezas tras ser sometidas a la eliminación con disolventes de la parte soluble del sistema ligante fue de $3,384 \pm 0,015$ g. Como puede apreciarse, el error de la masa es muy pequeño, lo que es una muestra de la buena reproducibilidad del proceso de eliminación mediante disolventes.

Las piezas que se obtuvieron presentan la apariencia de la que se muestra en la Figura 3.13.



Figura 3.13. Fotografía de una de las piezas tras la eliminación mediante disolvente.

Observando la fotografía que se muestra en la Figura 3.13 se comprueba que la eliminación de la parafina y el ácido esteárico a simple vista no genera ningún tipo de tensión residual que pueda producir defectos en la posterior degradación térmica²⁶. Por tanto, los parámetros de tiempo (300 minutos) y temperatura (60°C) seleccionados conducen a la obtención de piezas libres de defectos.

Tras eliminar la fracción soluble del sistema ligante, en la figura 3.13 se observa que la pieza ha cambiado de color respecto a la pieza “en verde” que se muestra en la figura 3.11 del apartado 3.3.2. La pieza ha pasado de color marrón a blanco (color característico del polvo de vidrio), debido a la eliminación de parte del ligante. También, cabe destacar que se ha creado en la pieza una red de porosidad abierta que permite que salgan al exterior los productos de la combustión del ligante en la etapa de eliminación térmica que se realiza a continuación.

En el siguiente apartado se estudia la eliminación del resto de “binder” mediante extracción térmica la cual se realiza en el mismo ciclo térmico que el proceso de sinterización. Para ello se utilizarán las piezas con un mayor porcentaje de eliminación de parafina y ácido esteárico.

3.5. Eliminación mediante degradación térmica y sinterización

Tras la eliminación de parte del ligante mediante el proceso anterior, la siguiente etapa es la sinterización, donde las piezas serán sometidas a un ciclo térmico para provocar su densificación y, por tanto, un incremento de sus propiedades mecánicas.

En los ciclos térmicos a utilizar en esta fase (Figura 2.8 del apartado 2.2.5.2), se debe tener muy en cuenta que para la eliminación del resto del ligante se calentaran las probetas según las temperaturas de degradación del ligante (T_1 para la fracción soluble del sistema ligante y T_2 para el polietileno) antes de llegar a las diferentes temperaturas de sinterización (T_3).

En este apartado, tras describir los ciclos térmicos utilizados en la sinterización se realizará una caracterización de las piezas obtenidas realizando un análisis químico, un estudio de la microestructura, un cálculo de la densidad y la determinación de la contracción.

3.5.1. Pruebas de sinterización

El proceso de sinterización implica una serie de cambios del material con respecto a la temperatura de calentamiento, por esto se realizaron para polvo de vidrio pruebas de sinterización a distintas temperaturas.

Para la realización de estas pruebas, se introdujo en crisoles de alúmina una cantidad inicialmente pesada del polvo de vidrio. A continuación, se metió cada muestra en la mufla a distintas temperaturas y tiempos. Se observaron los cambios que se producen en forma y coloración mediante inspección visual, para analizar así la evolución del material con la temperatura.

En la Tabla 3.7 se muestran los pesos obtenidos del polvo de vidrio antes y después de la sinterización, con estos resultados se comprobará si el aumento de temperatura provoca que el vidrio experimente reacciones en las que se produce pérdida o ganancia de masa.

Tabla 3.7: Resultados de las pruebas de sinterización.

<i>Tiempo (min.)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Peso Polvo Vidrio (gr.)</i>	<i>Peso Polvo Sinterizado (gr.)</i>
60	700	1,3379	1,3286
	800	1,5214	1,5118
	900	1,1351	1,1278
	1000	1,5332	1,524
	1100	1,7167	1,7057
	1200	1,6492	1,6393
	1300	1,5683	1,5606
120	700	1,1664	1,1581
	800	1,1803	1,1728
	900	1,3673	1,3583
	1000	1,6359	1,6257

Según los valores de masa que se muestran en la Tabla 3.7, se comprueba que la diferencia de masa del polvo de vidrio antes y después de la sinterización es inferior en todos los casos al 1% debido probablemente a que el aumento de la temperatura no provoca ninguna reacción que lleve asociada una disminución en la masa del vidrio sinterizado. Además, para una misma temperatura, a diferentes tiempos se observó mediante inspección visual de las pruebas que no existen cambios físicos significativos. Esto explica que la temperatura tiene un peso mucho más importante que el tiempo en el proceso de sinterización, por lo que con una hora será suficiente para que se produzca la sinterización de las piezas.

En la Figura 3.14 se muestran distintas fotografías del polvo después de ser sinterizado a distintas temperaturas durante una hora. De este modo, se pueden estudiar los cambios que se producen en los materiales durante el proceso de sinterización.

A 700°C las partículas de polvo se unen, de modo que el polvo inicial se contrae dando una pieza sinterizada con un aspecto rugoso de color gris oscuro.

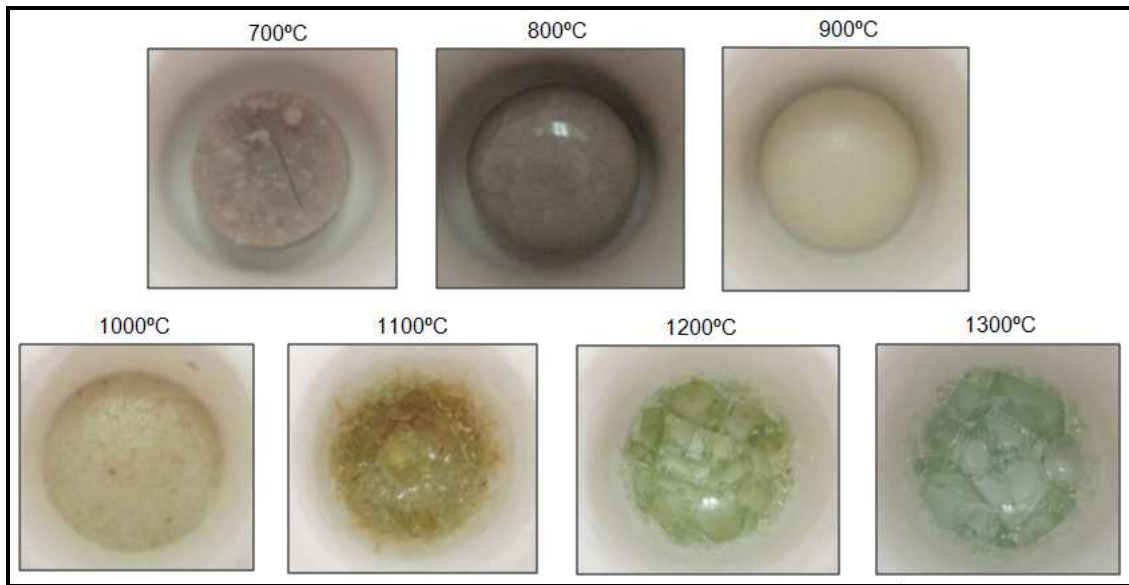


Figura 3.14: Fotografías del polvo de vidrio sinterizado durante 1 hora a distintas temperaturas.

A 800°C y 900°C se obtienen piezas sinterizadas de color gris brillante y blanco nácar respectivamente, en ambos casos el polvo se abomba redondeándose hasta llegar a la forma final que se muestra en la Figura 3.14. Este abombamiento se debe a que comienza a producirse la fusión del material, ya que al existir fase líquida y tensiones superficiales en el material se adquiere siempre esta forma redondeada (gota de agua sobre la mesa, Figura 3.15). El ángulo de contacto depende de la afinidad entre el material y el sustrato sobre el que se encuentra.

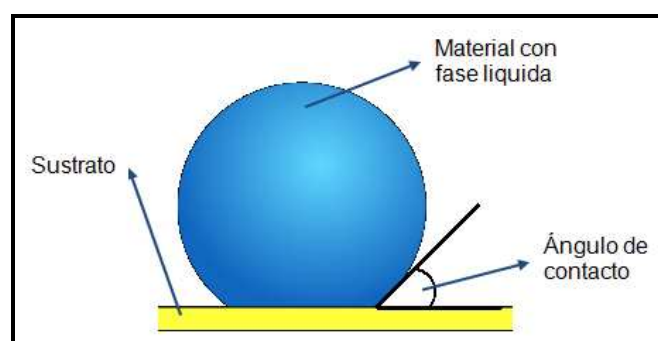


Figura 3.15: Dibujo esquemático de un material con fase líquida en su seno sobre un sustrato.

El polvo tratado a 1000°C presenta color pardo claro con pequeños puntos superficiales de color amarillo oscuro, que empiezan a ocupar una mayor superficie a medida que aumenta la temperatura como podemos comprobar a 1100°C. Desde los 1100°C

hasta los 1300°C aparecen en las muestras colores cada vez más claros y es cuando los cambios en el aspecto externo son más notables debido a la fusión del material.

Según un estudio similar³⁵, a 800°C se obtiene un material denso que va evolucionando con la temperatura hacia la formación de poros aislados a partir de 900°C. Esta porosidad cerrada sigue creciendo hasta transformarse a 1000°C en una estructura porosa interconectada similar a la de las espumas cerámicas.

Se concluye que, como consecuencia de los procesos de densificación y del desarrollo de porosidad en las piezas, las muestras de polvo de vidrio experimentan cambios dimensionales que se traducen en una contracción máxima a 700°C disminuyendo progresivamente hasta llegar a una ligera expansión y deformación superficial a 1000°C motivada por la liberación de burbujas gaseosas³⁵ y a la fusión del vidrio. Por lo tanto, la sinterización se realizará a una temperatura no superior a 800°C debido a que la fusión del material provocaría la pérdida de forma de las piezas fabricadas por el proceso de moldeo por inyección de polvos.

3.5.2. Ciclos de eliminación térmica y sinterización

En esta fase del proceso, se desarrollaron diferentes ciclos térmicos para la eliminación térmica del resto del ligante y para la posterior sinterización de las probetas, introduciendo 3 piezas en cada ciclo. La construcción de cada uno de los ciclos fue condicionada por resultados de estudios anteriores, de manera que se irán describiendo consecutivamente.

Dependiendo de la composición química del material y debido a que el proceso de sinterización transcurre a elevadas temperaturas donde la mayoría de las reacciones están muy activadas, se pueden producir reacciones indeseables como, por ejemplo, la oxidación del material. Dado que el vidrio es un material en el cual no se producen este tipo de reacciones a altas temperaturas¹⁶, cabe destacar que no es necesario utilizar una atmósfera especial o protectora en el sinterizado, por lo que se ha utilizado aire.

En la figura 3.16 se muestra el análisis termogravimétrico (TGA) del sistema ligante con el que fueron fabricadas las piezas^{18,29}. El ciclo 1 utilizado para la eliminación térmica

del ligante y posterior sinterización de la pieza, se diseñó teniendo en cuenta las temperaturas en las que se produce la degradación térmica de los componentes del ligante (300°C en el caso de la parafina y ácido esteárico y 500°C para el polietileno). A estas temperaturas la velocidad de degradación es muy elevada por lo que es preciso introducir en el ciclo térmico mesetas isotérmicas donde las probetas se mantendrán durante una hora y que permiten un mayor control del proceso.

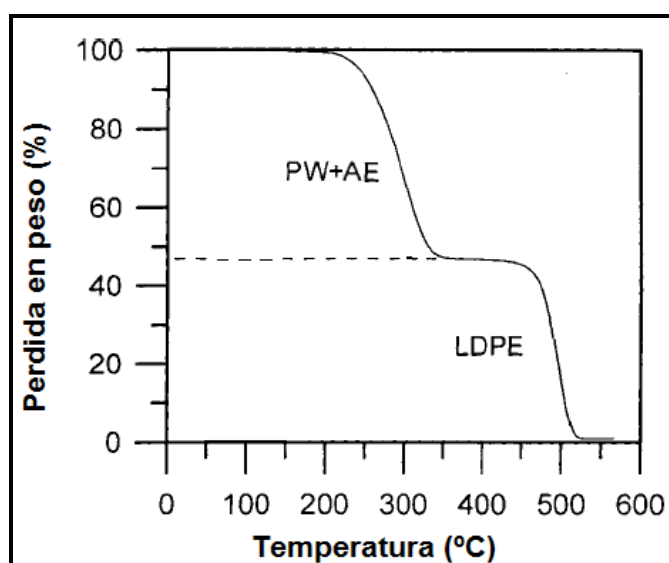


Figura 3.16: Diagrama obtenido mediante TGA del sistema ligante utilizado.

La primera meseta se sitúa a una temperatura de 300°C para eliminar por completo los restos de parafina y ácido esteárico a la vez que comienza la degradación del polietileno. A continuación, en la meseta situada a 500°C se degrada el polietileno restante consiguiéndose una eliminación total del sistema ligante. Finalmente, la última meseta se dispuso a 800°C que corresponde a la temperatura de sinterización para este ciclo, el tiempo de mantenimiento a esta temperatura fue de una hora ya que, como se comentó para las pruebas de sinterización, este tiempo es suficiente para sinterizar el material.

Las rampas de calentamiento y enfriamiento se optimizarán en ciclos posteriores. Para el ciclo 1, mostrado en la Figura 3.17, todas las rampas fueron de 5°C/min a excepción de la rampa de calentamiento intermedia que fue un poco más suave, de 2°C/min, para así prevenir posibles defectos que podrían aparecer si la velocidad de calentamiento es demasiado elevada.

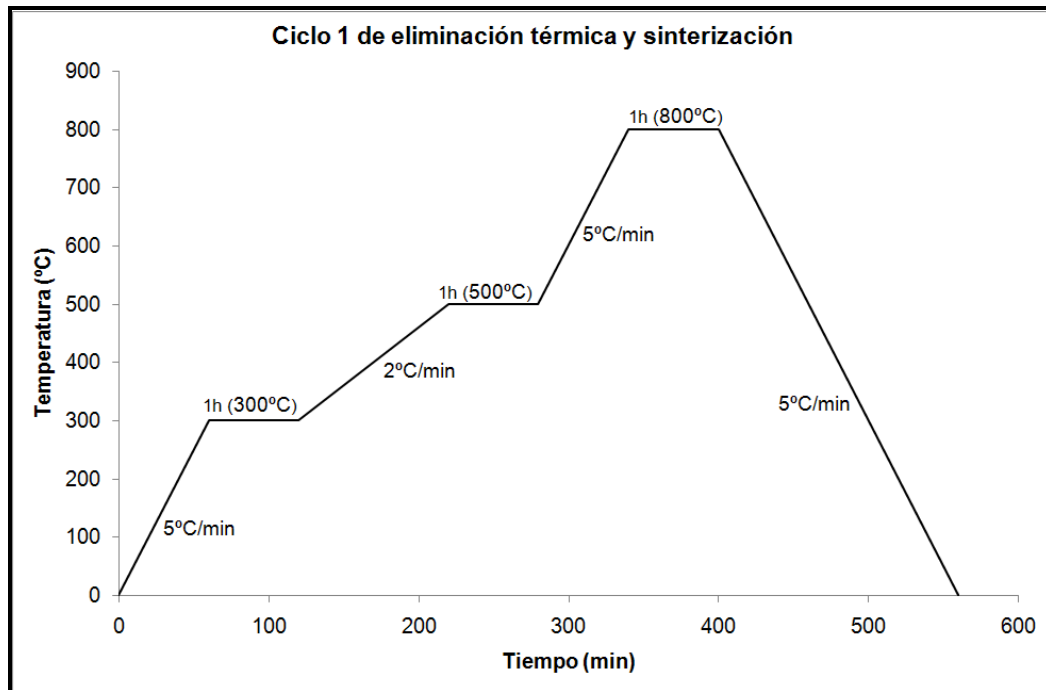


Figura 3.17: Ciclo 1 de eliminación térmica y sinterización.

Al extraer las piezas de la mufla se observó que había ocurrido exactamente lo mismo que en la prueba de sinterización a esa temperatura, el abombamiento de las piezas por fusión del material. En la Figura 3.18 se muestra la fotografía de una de estas probetas.

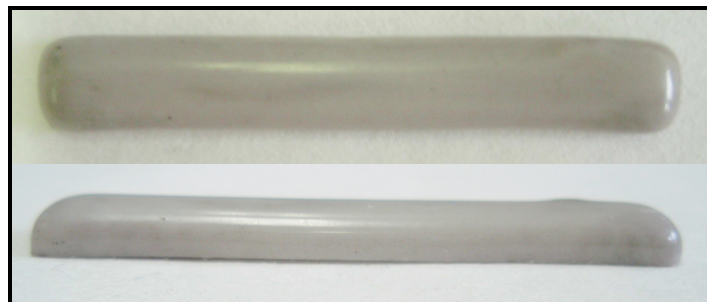


Figura 3.18: Fotografía de la planta y el perfil de una pieza sinterizada durante una hora a 800°C.

Las probetas no conservan la forma rectangular que tenían inicialmente debido a que se produce la fusión parcial del material a partir de 760°C.

Con el fin de intentar solventar este problema se desarrolló el ciclo 2, cuya única diferencia con el ciclo 1 fue la disminución de la temperatura de sinterización de 800°C a 700°C. El ciclo 2 se muestra a continuación en la Figura 3.19.

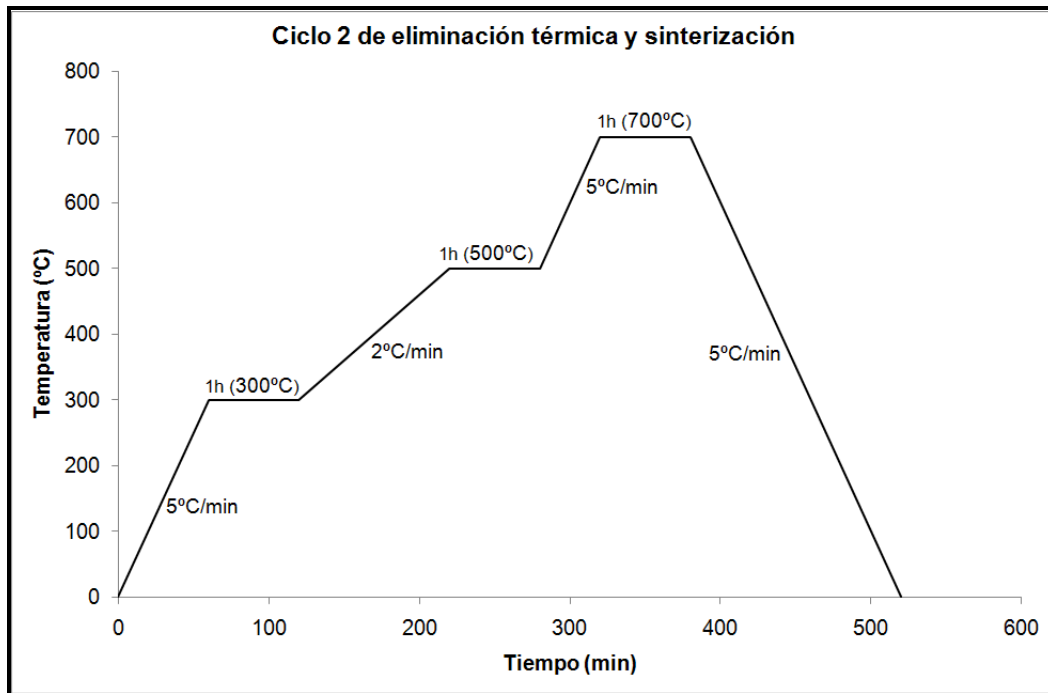


Figura 3.19: Ciclo 2 de eliminación térmica y sinterización.

En la Figura 3.20 se muestran las fotografías de la vista isométrica y de la planta de una de las probetas obtenidas con este ciclo. Se puede observar un claro agrietamiento en la cara interna de las piezas debido seguramente a que el “debinding” se realizó demasiado rápido.

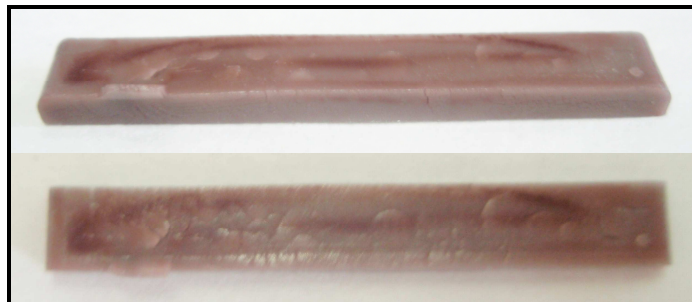


Figura 3.20: Fotografías de una pieza sinterizada durante una hora a 700°C.

Dado que la cantidad de las grietas era considerablemente grande, se decidió diseñar un tercer ciclo el cual es mostrado en la Figura 3.21. En base a los resultados de estudios anteriores³⁰, se sabe que reduciendo las velocidades de calentamiento es posible disminuir el agrietamiento en las probetas, dado que se consigue una evaporación del sistema ligante más gradual. Por lo tanto, el ciclo 3 es análogo al ciclo 2, sólo que la temperatura de

sinterización se redujo hasta 650°C y las velocidades de calentamiento disminuyeron para conseguir piezas libres de defectos.

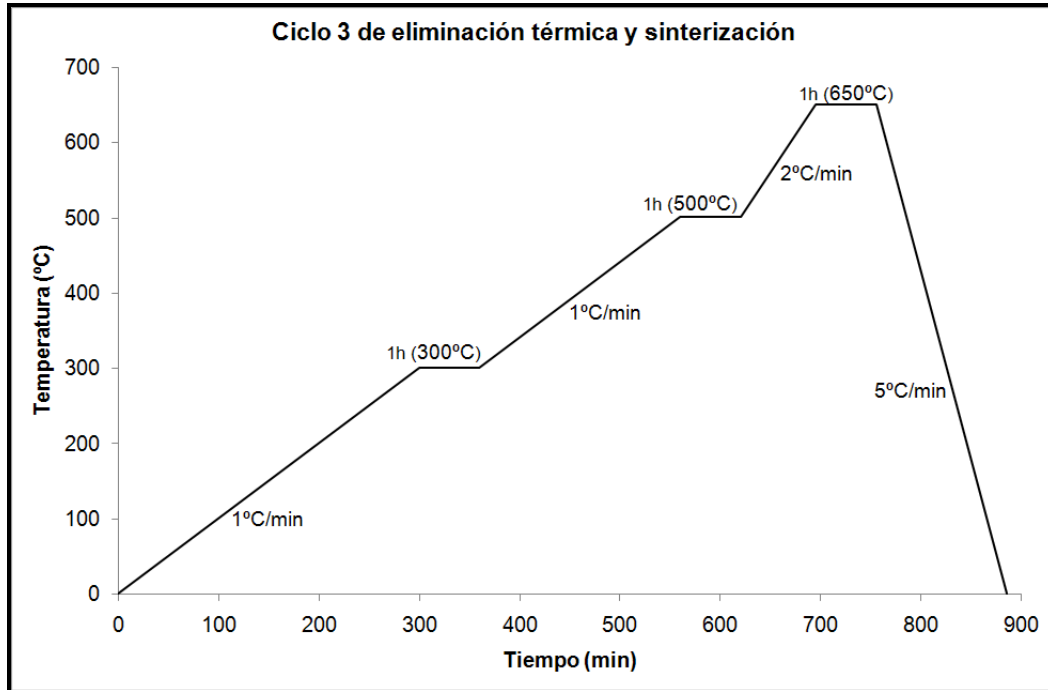


Figura 3.21: Ciclo 3 de eliminación térmica y sinterización.

En este caso la duración del ciclo aumento considerablemente, pero ya no se apreciaban grietas generalizadas, por lo que el efecto de suavizar las rampas permite una eliminación del ligante más lenta y un mayor control del proceso. En la Figura 3.22 se muestra la fotografía de una de estas probetas.

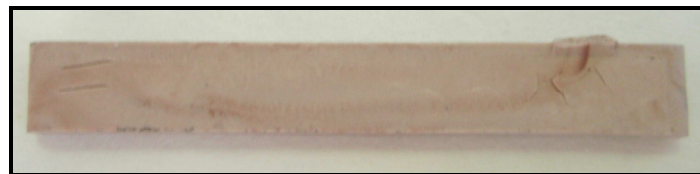


Figura 3.22: Fotografía de una pieza sinterizada durante una hora a 650°C.

La coloración que se observa en esta pieza es una mezcla entre el color marrón oscuro de las piezas sinterizadas a 700°C y el color blanco de la pieza obtenida tras la eliminación mediante disolventes. Probablemente esto es debido a que a 650°C comienzan a unirse las partículas de polvo. Esto se ratificará más adelante cuando se observe la

microestructura de la pieza mediante microscopía electrónica.

Posteriormente, se diseñó un ciclo igual al n° 3 pero disminuyendo la temperatura de sinterización de 650°C a 600°C. Se denominó ciclo 4, y se muestra en la Figura 3.23.

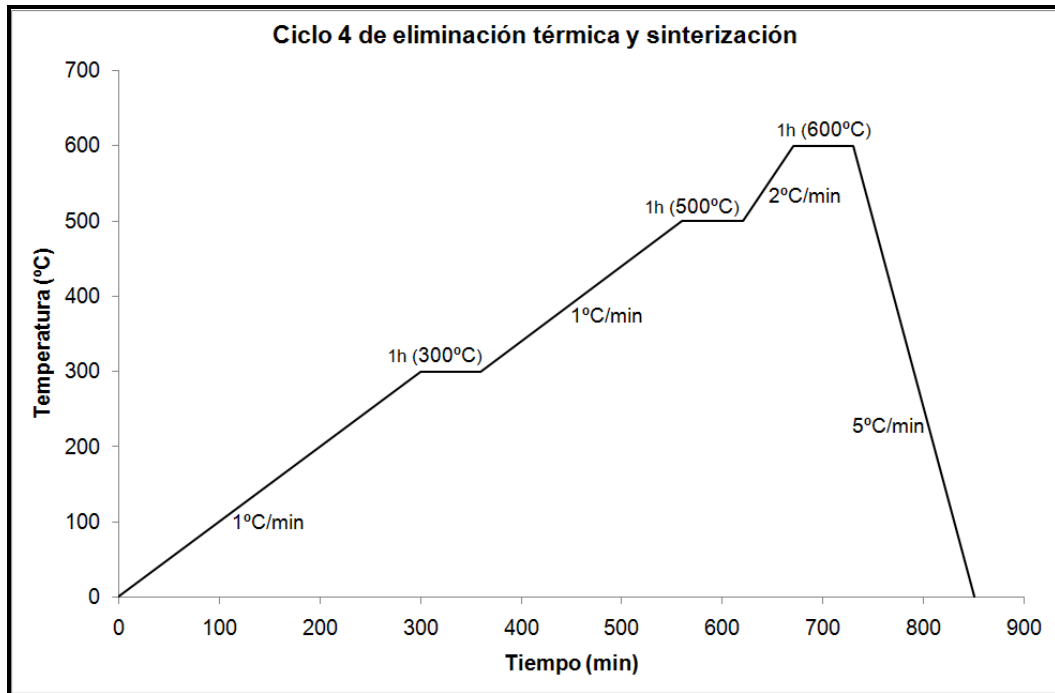


Figura 3.23: Ciclo 4 de eliminación térmica y sinterización.

En la Figura 3.24 se muestra la fotografía de la vista isométrica de una de las probetas obtenidas con este ciclo. Se observa mediante inspección visual que estas piezas no han sufrido modificaciones en su aspecto con respecto a la pieza que se obtiene tras la etapa de eliminación con disolventes. No obstante, tras la aplicación del ciclo térmico el ligante ha sido eliminado por completo y, aunque sin llegar a sinterizar, las partículas de vidrio han establecido pequeñas uniones. Por esto, tras el Ciclo 4 la pieza puede ser considerada como “compacto en marrón”.

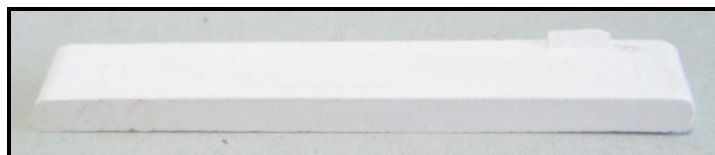


Figura 3.24: Fotografía de una pieza sinterizada durante 1 hora a 600°C.

Las piezas obtenidas utilizando el ciclo 4 presentan un buen aspecto superficial y una gran fragilidad, siendo ésta última una característica que ofrecen las piezas en marrón, es decir, las piezas con una eliminación completa del sistema ligante.

En las condiciones del ciclo 4 se introdujeron en la mufla más probetas con el fin de conseguir más piezas en marrón. Posteriormente, se midieron los pesos de las probetas tras esta etapa para comprobar si se ha eliminado el sistema ligante por completo y si el proceso es reproducible.




El resultado que se obtuvo de las pesadas fue $3,053 \pm 0,014$ g, comprobando que todas las piezas son prácticamente iguales, dado que la desviación estándar de los pesos es del orden de centésimas. Por lo tanto, se puede afirmar que el proceso seguido para eliminar el ligante es reproducible.

Para comprobar si el sistema ligante ha sido eliminado por completo, se debe comparar el peso de las piezas con la cantidad de polvo que debería existir en cada probeta. La cantidad de polvo que existe en cada probeta se obtiene de la densidad del “feedstock” ($1,952 \text{ g/cm}^3$) teniendo en cuenta la carga sólida del polvo de vidrio (83,53% en peso). Considerando que el volumen total de cada probeta es $1,87 \text{ cm}^3$ se halla la masa del “feedstock” de cada probeta, y con el porcentaje en peso del polvo de vidrio se obtiene que cada probeta inicialmente se haya compuesta por 3,049 gramos de polvo. Este dato indica que el ligante ha sido eliminado por completo.

Como se comentó en el apartado 3.5.1, la temperatura tiene un peso mucho más importante que el tiempo en el proceso de sinterización. En último lugar se realizaron sobre las piezas en marrón (piezas tratadas en las condiciones del ciclo 4) sinterizaciones a altas temperaturas aplicando tiempos de exposición muy pequeños. Con esto se intenta evitar la fusión del material a altas temperaturas. Los ciclos de sinterización que se realizaron son las que se muestran en la Tabla 3.8.

Se observa que la única pieza que mantiene su forma inicial, lo cual constituye un requerimiento básico para la sinterización, es la pieza tratada durante 3 minutos a una temperatura de 900°C .

Tabla 3.8: Temperaturas y tiempos de sinterización a partir del ciclo 4.

Temperatura	Tiempo	
1100 °C	90 s	
900 °C	4 min	
	3 min	

3.5.3. Caracterización de las piezas

El vidrio no llegó a alcanzar transparencia, seguramente debido a que se necesitan mayores temperaturas de sinterizado para alcanzar esta característica. Con el fin de caracterizar los materiales obtenidos, se realizó un análisis químico y un estudio de la microestructura de las probetas. Además, se evalúan la densidad de cada componente y la contracción que sufren sus dimensiones, comprobando la evolución de estos parámetros frente la temperatura.

3.5.3.1. Análisis químico

Se determinó mediante la aplicación de rayos X a través del dispositivo EDAX acoplado al microscopio electrónico (SEM) la composición química de cada una de las probetas sinterizadas para compararla con la composición del vidrio para envases que aparece en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Composición del vidrio para envases (% en peso).

<i>SiO₂</i>	<i>CaO</i>	<i>Na₂O</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>K₂O</i>	<i>MgO</i>
71,91	9,75	12,52	1,61	1,84	2,37

Los resultados que se hallaron en el estudio mediante rayos X se muestran en la Tabla 3.10.

Tabla 3.10: Composición química de las probetas sinterizadas.

Temperatura (°C)	Si (%)	O (%)	Ca (%)	Na (%)	Al (%)	K (%)	Mg (%)
650	51,66	24,62	11,91	9,2	1,38	0,83	0,4
700	54,18	19,71	10,86	11	1,99	1,1	1,16
800	51,34	21,2	10,11	10,24	3,88	1,51	1,72
900	55,57	20,68	11,95	9,14	1,51	1,15	0

Se observa que los datos obtenidos con esta técnica, aún siendo semicuantitativos, nos permiten establecer que la composición se asemeja mucho a la teórica.

3.5.3.2. Microscopía electrónica de barrido

Se realizó mediante SEM un estudio microestructural de las piezas sinterizadas en función de la temperatura de sinterización. Su principal aplicación es la de evaluar en una primera aproximación el tamaño de los poros y su distribución aproximada. En las siguientes figuras (3.25-3.29) se muestra la evolución del polvo de vidrio, para cada uno de los ciclos de sinterización utilizados.

En la Figura 3.25 se muestra la micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 600°C (Ciclo 4), y lo primero que se aprecia es que aún no ha comenzado la sinterización dado que las partículas de vidrio están próximas aunque no unidas, de ahí la fragilidad de las piezas. También se observa claramente como cada partícula está totalmente limpia de ligante y en contacto con las de su alrededor, estado adecuado para comenzar a sinterizar. Estas piezas se denominaron como “compactos en marrón” y debido a esto se escogieron para realizar posteriormente sinterizaciones a altas temperaturas (900 y 1.100°C) y tiempos cortos.

En la Figura 3.26 se muestra la micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 650°C (Ciclo 3). Se puede observar que a esta temperatura comienza la sinterización uniéndose las partículas unas con otras para así formar el compacto final.

Además, se observa que, como en el caso anterior, esta pieza también es frágil dado que existen un elevado grado de porosidad que provoca dicha fragilidad.

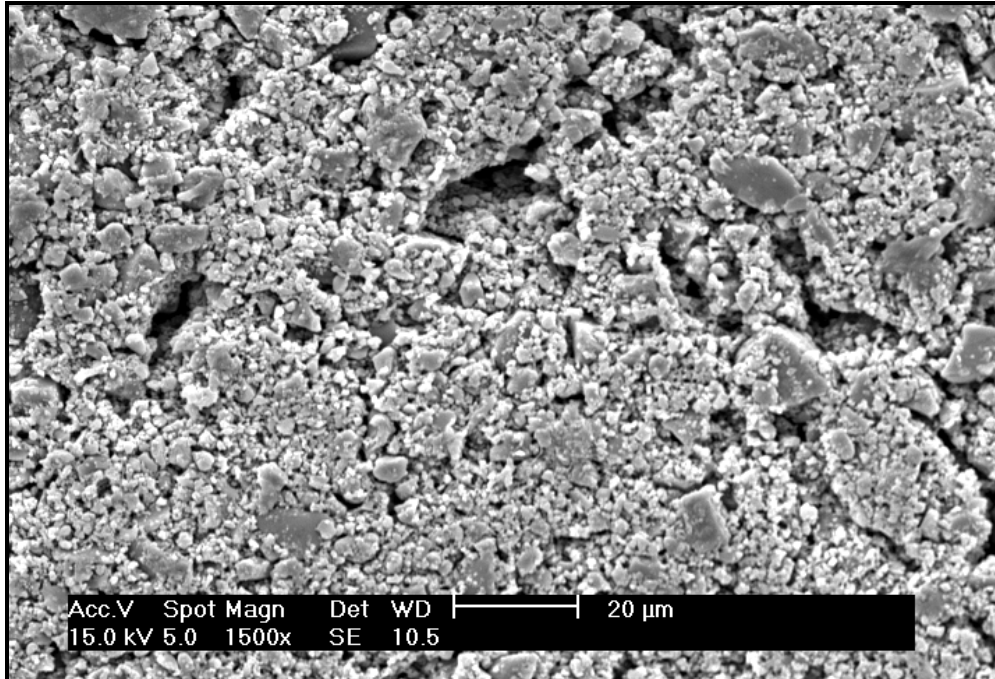


Figura 3.25: Micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 600°C (Ciclo 4).

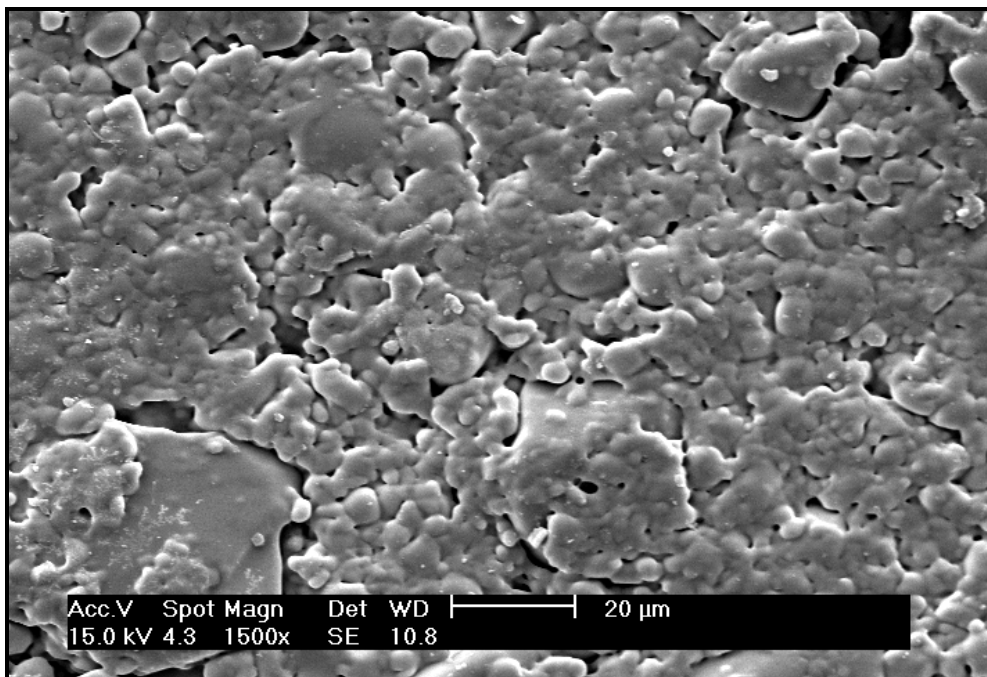


Figura 3.26: Micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 650°C (Ciclo 3).

En la Figura 3.27 se muestra la micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 700°C (Ciclo 2). A esta temperatura se ha conseguido sinterizar la pieza aunque, como se observó macroscópicamente, la sinterización no es homogénea. En este caso, aparecen desvitrificaciones (en el dibujo se aprecian como las ramificaciones en blanco) que son las inclusiones sólidas que aparecen en la superficie del vidrio por cristalización de uno o más de sus componentes¹⁴. Una explicación a este defecto puede ser la aparición en el seno del vidrio de la fase cristalina $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.3\text{CaO} \cdot 0.6\text{SiO}_2$, denominada devitrita, la composición de esta fase es muy próxima a la de los vidrios para envases, por lo que cristaliza con facilidad cuando éstos se dejan enfriar lentamente por debajo de 1.045°C, temperatura a la cual se produce la fusión de dicha fase cristalina.

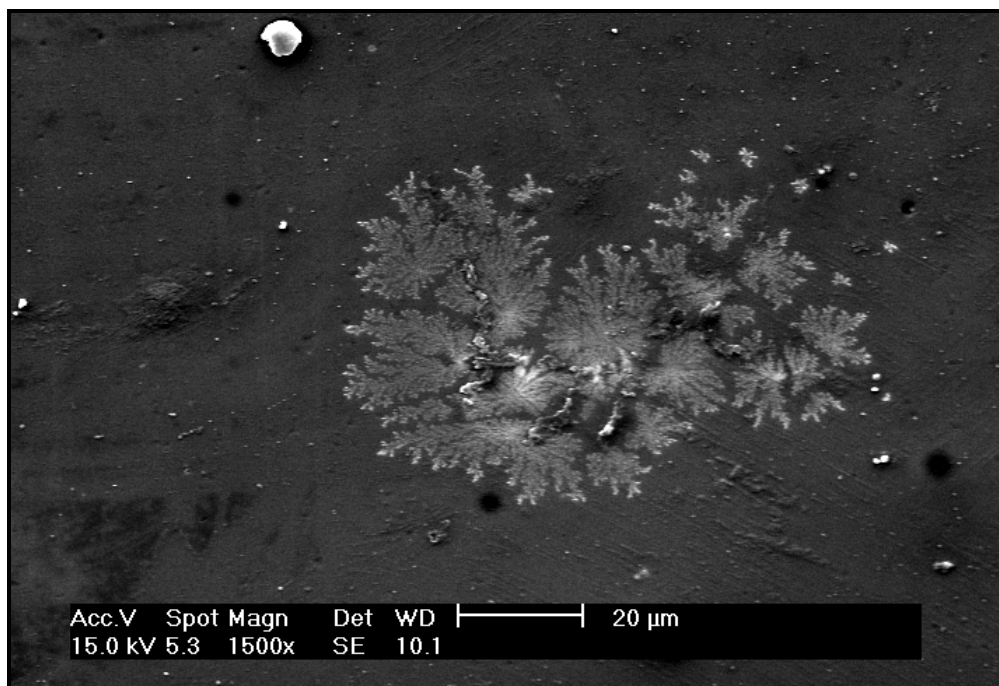


Figura 3.27: Micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 700°C (Ciclo 2).

En la Figura 3.28 se muestra la micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 800°C (Ciclo 1). En este caso, las desvitrificaciones aparecen en mayor medida debido al aumento de temperatura. Este puede ser el motivo del color gris claro de la probeta sinterizada. Por otro lado, se aprecian poros microscópicos que provienen de una sinterización incompleta de la pieza.

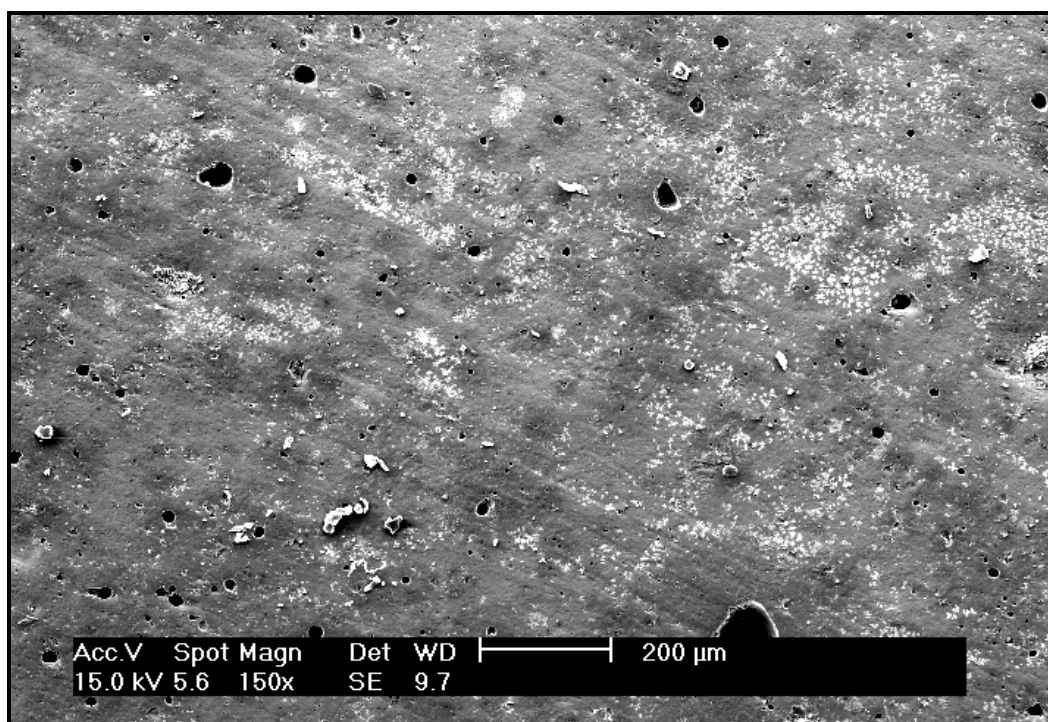


Figura 3.28: Micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización durante una hora a 800°C (Ciclo 1).

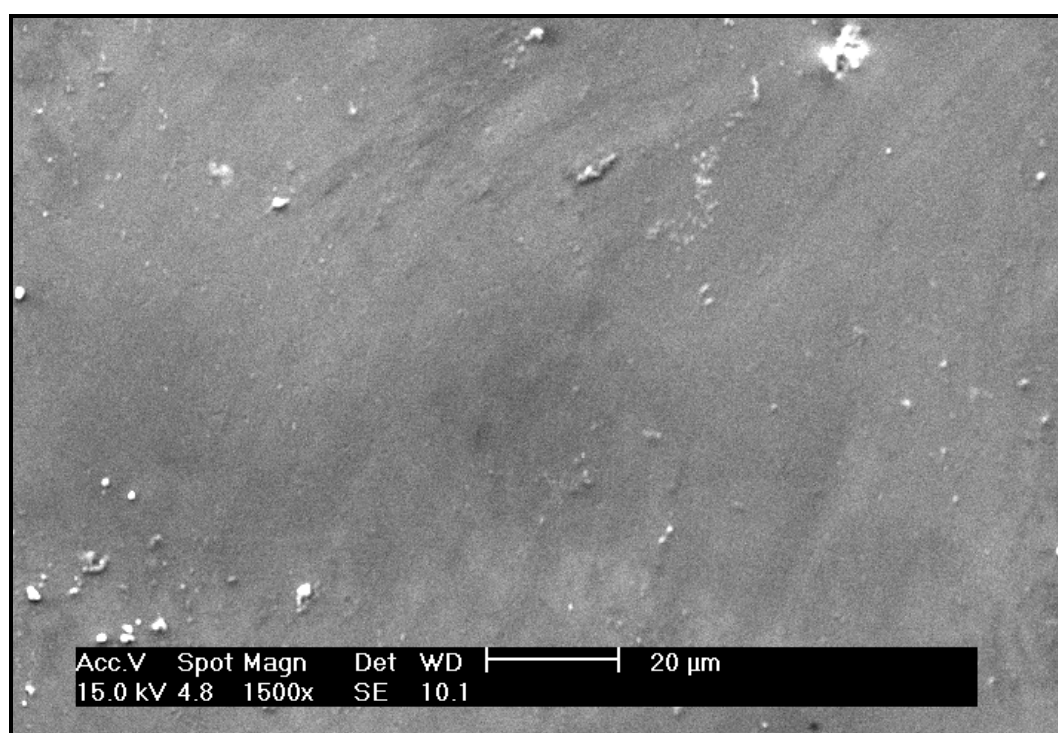


Figura 3.29: Micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización utilizando el Ciclo 4 seguido de enfriamiento y sinterización a 900°C durante tres minutos.

Por último, la Figura 3.29 muestra la micrografía del polvo de vidrio tras la sinterización a una temperatura de 900°C durante tres minutos previo eliminación térmica aplicando el Ciclo 4. Se observa que no existen poros debido a que la superficie de la pieza ha sinterizado totalmente, sin embargo es posible que no haya dado tiempo a que se alcance la temperatura de sinterización en el interior de la pieza. Además, se comprueba que ha sido eliminado el defecto de la desvitrificación, ya que la devitrita sólo puede presentarse en las masas de vidrio que se dejan enfriar lentamente. En este caso la probeta ha sido enfriada al aire y no, como las anteriores, mediante una rampa de enfriamiento a 5°C/min.

3.5.3.3. Medidas de densidad

Siguiendo el método de Arquímedes para materiales porosos, una vez sinterizadas las cinco piezas moldeadas por inyección se calculó su densidad.

El propósito de estas mediciones fue el de calcular la densidad relativa (refiriéndose a un valor estándar medido anteriormente, $\rho_{\text{vidrio}}=2,5079 \text{ g/cm}^3$) para luego comparar ésta en función de la temperatura de sinterización (Figura 3.30).

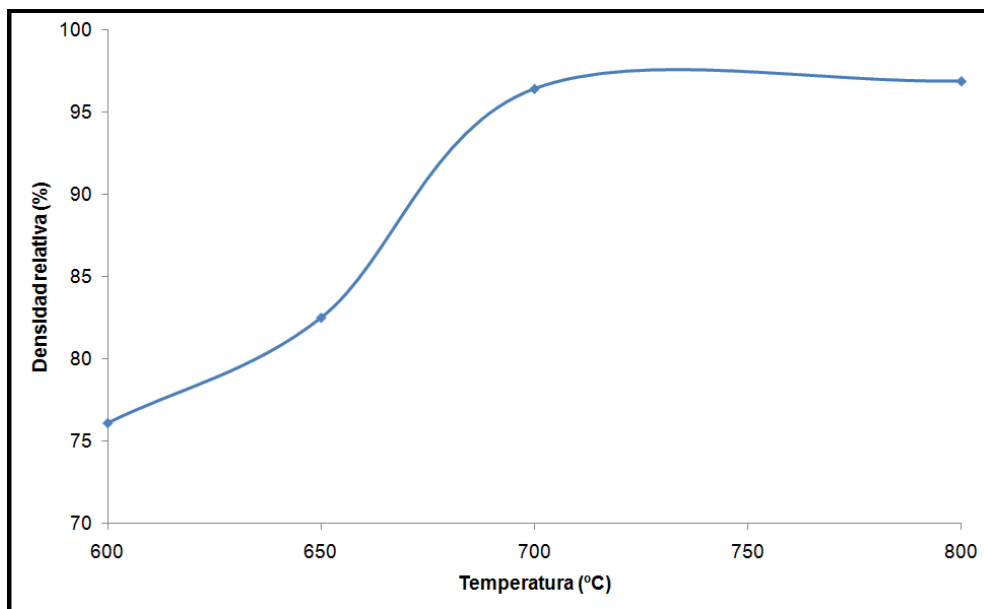


Figura 3.30: Gráfica comparativa de densidad relativa vs. temperatura.

Como se observa en gráfica de la Figura 3.30, se alcanzan valores muy elevados de

densidad (hasta aproximadamente el 97% de la densidad teórica), mientras que para la probeta sinterizada durante tres minutos a 900°C tenemos una densidad de 2,251 g/cm³ equivalente al 90% de la densidad teórica. Esto indica que, aunque la superficie de la probeta sinterizada a 900°C no presenta poros, el tiempo de permanencia a la temperatura de sinterización no es suficiente para que el interior del material sinterice correctamente. La ventaja de este ciclo térmico es que permite conservar la forma inicial del compacto a pesar de que no se alcance una densificación elevada. Más adelante se comprobaba este hecho estudiando las contracciones de las probetas.

También se debe destacar que una menor porosidad en una probeta sinterizada indica una mayor densificación. Por lo tanto, como se observa en la Figura 3.29, la probeta sinterizada a 900°C no presenta porosidad en su superficie, lo que indica una elevada densificación. No obstante, la pieza presenta una densidad del 90% de la teórica como consecuencia de la existencia de porosidad en el interior de la pieza. Por tanto, un tiempo de tan sólo tres minutos a la temperatura de 900°C no es suficiente para conseguir que las piezas sintericen de manera adecuada en su interior.

3.5.3.4. Medida de la contracción

La densificación producida durante la contracción (Ecuación 2.13 del apartado 2.2.6.3) se traduce en una reducción de las dimensiones respecto a las medidas de las piezas en verde (tras ser inyectadas). Este estudio también se ha realizado en función de la temperatura de sinterización de las piezas.

Tabla 3.11: Contracciones producidas durante la sinterización a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	Longitud (%)	Anchura (%)	Altura (%)
600	1,64	1,49	1,50
650	11,87	11,52	10,25
700	12,43	11,28	12,00
800	13,29	6,82	7,25

Como se puede observar en la Tabla 3.11, los valores de contracción más elevados pertenecen a las piezas sinterizadas a mayor temperatura. Se comprueba que la contracción

a 600°C es despreciable dado que, como se venía comentando, aún no ha comenzado la sinterización. Además, se observa que a 800°C la contracción no es igual en todas las dimensiones debido al cambio de forma que sufre la pieza, de un prisma rectangular al abombamiento que se observó anteriormente en la fotografía presentada en la Figura 3.18.

Por otro lado, la contracción que sufre la probeta sinterizada durante 3 minutos a 900°C es aproximadamente del 11,5% para las tres dimensiones. La contracción es la misma para las tres dimensiones de la pieza dado que ésta no sufre cambios de forma durante la sinterización. En este caso la contracción no aumenta con la temperatura debido a que, como se comento anteriormente, existe un elevado grado de porosidad en el interior de la pieza ya que el tiempo de sinterización fue demasiado corto.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

En el presente estudio se ha desarrollado el proceso de conformado de piezas de vidrio mediante la tecnología de moldeo por inyección de polvos.

Las conclusiones principales que se extraen del trabajo experimental realizado durante el desarrollo de este Proyecto son las siguientes:

1.- Es posible fabricar mediante molienda mecánica polvo de vidrio con las características necesarias para poder ser aplicado en la tecnología PIM a partir de botes de vidrio de la industria alimentaria. El ciclo de molienda seleccionado se realizó con una relación masa bolas-masa vidrio de 10:1 durante un tiempo de 15 minutos y una velocidad de giro de 300 r.p.m.

2.- En la etapa de mezclado, la densidad de las mezclas polvo-ligante así como la evolución de su par de torsión durante el proceso de mezcla indican un elevado grado de homogeneidad. El estudio visual de las mezclas polvo-ligante junto con la comparación del par de torsión permitió establecer que la carga óptima para la fabricación de “feedstock” es del 65% en volumen de polvo de vidrio. Las mezclas con este contenido de polvo presentan una viscosidad y homogeneidad adecuadas para llevar a cabo el proceso de moldeo por inyección.

3.- En la fase de inyección se consiguieron optimizar los parámetros más importantes para realizar el proceso, salvando los problemas que aparecieron inicialmente para conseguir un correcto llenado del molde. Esto permitió obtener piezas en verde sin defectos, con una densidad muy aproximada a la densidad teórica del “feedstock” fabricado. La medida de la masa y de la densidad de los componentes inyectados indicó que el proceso de inyección era reproducible.

4.- La eliminación del sistema ligante se realizó mediante una combinación de tratamientos químicos y térmicos. En primer lugar se optimizó la extracción con hexano, comprobando que al sumergir las piezas en hexano durante 300 minutos a una temperatura de 60°C se consigue eliminar el 90% de los componentes solubles del sistema ligante. A

continuación se llevó a cabo la degradación térmica del resto del sistema ligante utilizando distintos ciclos térmicos en aire que permitieron obtener piezas en marrón sin defectos.

5.- El proceso de sinterización es el que ofrece mayor dificultad debido a que el material de partida contiene compuestos fundentes que provocan la fusión y la pérdida de la morfología de las piezas antes de que adquieran la transparencia del material de partida. Las condiciones que ofrecen un mejor resultado para la sinterización de estos materiales son una temperatura de 900°C durante un tiempo de 3 minutos previa eliminación térmica aplicando el Ciclo 4. Este tiempo de sinterización tan corto es el único que permite que las piezas mantengan la forma que han obtenido mediante moldeo por inyección aunque la densidad alcanzada es pobre (90% de la teórica) y no presentan la transparencia que es característica del vidrio.

6.- Con la tecnología empleada y las condiciones ensayadas en la etapa de sinterización no es posible obtener piezas con las propiedades características del vidrio de partida en cuanto a transparencia y densidad se refiere. Las piezas fabricadas son opacas y presentan una densidad de 2,251 g/cm³ equivalente al 90% de la densidad teórica del vidrio. En la Figura 4.1 se muestra la pieza final obtenida después de realizar todo el proceso PIM.



Figura 4.1: Fotografía de una pieza sinterizada durante 3 minutos a 900°C después de ser sometida al Ciclo 4 de eliminación térmica.

Como conclusión global se puede señalar que no es posible fabricar de manera satisfactoria, componentes de vidrio a partir de recipientes reciclados mediante la tecnología de moldeo por inyección de polvos (PIM), ya que este material presenta problemas importantes para ser sinterizado.

Capítulo 5

LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

5. LÍNEAS FUTURAS DE INVESTIGACIÓN

Algunas de las líneas de investigación que podrían desarrollarse a partir del trabajo experimental de este Proyecto Fin de Carrera son las siguientes:

1.- Estudio paralelo del proceso de producción de piezas de vidrio usando polvo de sílice pura (SiO_2 , componente principal del vidrio) como material de partida en lugar de envases de vidrio reciclado, con la finalidad de evitar el problema derivado de los fundentes que contienen dichos envases. De este modo sería posible controlar de una manera más satisfactoria la sinterización de las piezas de vidrio conformadas.

2.- Fabricación de materiales compuestos con matrices de vidrio como, por ejemplo, los materiales vitrocerámicos mediante la tecnología de moldeo por inyección de polvos.

3.- Realización de un estudio reológico para determinar el comportamiento viscoso de las mezclas polvo-ligante. Dicho trabajo permitiría establecer si el “feedstock” utilizado posee las características adecuadas para poder fluir y ser moldeado con éxito o, si por el contrario, no es apto para ser inyectado y deben realizarse cambios en su composición.

4.- Aplicar el ciclo de debinding optimizado (ciclo 4) y estudiar nuevas rutas de sinterización modificando la temperatura necesaria o el tiempo de sinterizado que permitan alcanzar densificaciones del 97-98 % sin perder la forma.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Referencias bibliográficas

- ¹ R.M. German. "Powder injection moulding". Metal Powder Industries Federation. 1990.
- ² P.J. Vervoort, R. Vetter, J. Duszczyk. "Overview of powder injection moulding". Advanced Performance Materials, Vol. 3, nº 2, pag. 123-151. 1996.
- ³ R.M. German, K.F. Hens, S.P. Lin. "Key issues in powder injection moulding". Ceramic Bulletin, Vol. 70, nº 8, pag. 1294-1302. 1991.
- ⁴ R.M. German, A. Bose. "Injection moulding of metals and ceramics". Metal Powder Industries Federation. 1997.
- ⁵ R.M. German. "The scientific status of metal powder injection moulding". The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 36, nº 3, 2000.
- ⁶ P. Bhawe. "Metal injection moulding standards review". International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 26, nº 3, pag. 277-280. 1990.
- ⁷ J.M. Ruiz Roman, F. Velasco, L.E.G. Cambronero. "Moldeo por inyección de polvos. Estado actual y perspectivas de futuro".
- ⁸ R. Supati, N.H. Loh, K.A. Khor, S.B. Tor. "Mixing and characterization of feedstock for powder injection moulding". Materials Letters, Vol. 46, pag. 109-114. 2000.
- ⁹ Z.Y. Liu, N.H. Loh, S.B. Tor, K.A. Khor. "Characterization of powder injection moulding feedstock". Materials Characterization, Vol. 5507, pag. 1-8. 2002.
- ¹⁰ B. Kostic, T. Zhang, J.R.G. Evans. "Effect of moulding condition on residual stresses in powder injection moulding". International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 29, nº 3, pag. 251-256. 1993.
- ¹¹ K-S. Hwang. "Fundamentals of debinding processes in powder injection moulding". Reviews in Particulate Materials, Vol. 4, pag. 71-104. 1996.

- ¹² S.W. Kim, H.W. Lee, H.Song. "Effect of minor binder capillary structure evolution during wicking". *Ceramics International*, Vol. 25, pag. 671-676. 1999.
- ¹³ O. Novoa. "Optimización del moldeo por inyección de un feedstock comercial". Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2003.
- ¹⁴ J. M. Fernández. "El Vidrio. Constitución, fabricación y propiedades". CSIC, Instituto de Cerámica y Vidrio, Ed. 2. 1991.
- ¹⁵ I. Gutzow, R. Pascova, A. Karamanov, J. Schmelzer. "The kinetics of surface induced sinter crystallisation of glass powders". *J. Mater. Sci.*, Vol. 33, pag. 5265-5273. 1998.
- ¹⁶ L.M. Vélez. "Materiales industriales. Teoría y aplicaciones". Pag. 126-128.
- ¹⁷ UNE-EN 993-2. "Determinación de la densidad absoluta". 1996.
- ¹⁸ J.M. Contreras. "Estudio de la influencia de la morfología y de la distribución de tamaños de partícula del polvo en la obtención de aleaciones base Cu y base Ni mediante la tecnología MIM". Tesis Doctoral. Universidad Carlos III de Madrid. 2008.
- ¹⁹ M. R. Hernández. "Evaluación de la pirolisis térmica y catalítica de polietileno en lecho fluidizado como técnica de reciclado". Tesis Doctoral. Universidad de Alicante. 2007.
- ²⁰ Manual de especificaciones técnicas del programa completo de equipos de laboratorio FRITSCH.
- ²¹ S. Díaz Becerro. "Diferentes aspectos de la metalurgia de los polvos", revista digital para profesores de la enseñanza, nº 3. 2009
- ²² Manual de funcionamiento de la tecnología del analizador de la distribución del tamaño de partícula Mastersizer 2000
- ²³ P.J. Goodhew, J. Humpreys, R. Beanland. "Electron microscopy and analysis". Taylor & Francis, pag. 122-130. 2001.

- ²⁴ R. Balart, J. López, D. García, F. Parres. “Técnicas Experimentales de Análisis Térmico de Polímeros”, Universidad Politécnica de Valencia. 2004.
- ²⁵ T. Shimizu, Y. Murakosi, T. Sano. “Evaluations of binder systems for supercritical carbon-dioxide debinding process”. Proceedings of PM World Congress, vol. 3, pag. 103-108. 1998.
- ²⁶ M. Trunec, J. Cihlar. “Thermal removal of multicomponent binder from ceramic injection mouldings”. Journal of the European Ceramics Society 22, pag. 2231-2241. 2002.
- ²⁷ M.J. Edirisinghe, J.R.G. Evans. “Rheology of ceramic injection moulding formulations”. British Ceramic Transactions Journal 86, pag. 18-22. 1987.
- ²⁸ Rong-Yuan Wu, Wen-Cheng J.Wei. “Torque evolution and effects on alumina feedstocks prepared by various kneading sequences”. Journal of the European Ceramic Society 20, pag. 67-75. 2000.
- ²⁹ S. C. Hu, K. S. Hwang. “Dilatometric analysis of thermal debinding of injection moulded iron compacts”. Powder Metallurgy , Vol. 43, nº 3, pag. 239-244. 2000.
- ³⁰ D. Llorente. “Optimización del proceso de fabricación de piezas de alúmina mediante moldeo por inyección para aplicaciones en ortodoncia”. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2006.
- ³¹ R.M. Germán, C.M. Kipphut. “Powder selection for shape retention in powder injection molding”, International Journal of Powder Metallurgy, vol. 27, pag. 117-124. 1991.
- ³² R. Zauner, D. Heaney, J. Piemme, C. Binet, R.M. Germán. “The effect of powder type and power size on dimensional variability in PIM”, Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, 10, pag. 191-198. 2002.
- ³³ MPIF 04:1985, “Determination of Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Apparatus”, Metal Powder Industries Federation, 1985.

- ³⁴ M. Maetzig, H. Walcher. “Strategies for injection moulding metals and ceramics”. *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials*, pag. 10-33. Orlando. USA. 2002.
- ³⁵ M. Aineto, A. Acosta, J. M. Rincón, M. Romero. “Síntesis y caracterización de materiales vitrocerámicos”, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, Vol. 45, pag. 28-32. 2006.